Rok I. listopad 1937 Nr 11.

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ Związku Inżynierów Chemików R. P.

Prof. Dr Inż. W. DOMINIK
Zakł. Chem. Nieorg. S. G. G. W.

O różnych sposobach otrzymywania tlenku magnezu

(Odczyt wygłoszony w dniu 2 maja 1937 r. na I-ym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Najprostszym i najtańszym sposobem otrzymywania tlenku magnezu jest prażenie magnezytu, na którego brak w skorupie ziemskiej uskarżać się nie można.

Rozkład magnezytu na tlenek magnezu i dwutlenek węgla zachodzi znacznie łatwiej niż rozkład węglanu wapnia, bo już przy temp. 540° C.

Magnezyty naturalne wykazują znaczne wahania pod względem czystości. Jako przykład mogą posłużyć następujące analizy, przytoczone w Liddell's Handbook of Chemical Engineering.

Magnezyt palony	styryjski	kanadyjski	ze Stanu Washington	kalifornijski
SiO_2	2,8	5,5	6,8	7,6
Fe_2O_3	7,1	7,0	5,0	1,6
Al_2O_3	0,6	2,0	2,0	?
MgO	85,6	67,5	83,1	86,4
CaO	2,9	17,7	3,1	3,9

Dopóki zasada wolnego handlu triumfowała, sprawa zaopatrywania w tlenek magnezu terytotoriów nie dysponujących magnezytem nie przedstawiała żadnych trudności. Obecnie w okresie ograniczeń dewizowych zagadnienie magnezowe zaczyna w wielu państwach nabierać większego znaczenia. U nas przywóz produktów magnezowych przedstawia wartość ok. 2 000 000 zł rocznie. Zagadnienie nabiera tym większego znaczenia, że głównym odbiorcą połączeń magnezowych, a mianowicie magnezytu prażonego i cegieł magnezytowych jest hutnictwo żelazne, a więc przemysł związany ściśle z obroną państwa. W związku z tendencjami autarkicznymi w ostatnich czasach literatura światowa, dotycząca otrzymywania tlenku magnezu z innych surowców poza magnezytem, wykazuje duże bogactwo pomysłów.

Postaram się tutaj streścić najważniejsze z nich i ocenić ich wartość z punktu widzenia polskich możliwości surowcowych.

Najłatwiej podzielić zagadnienie na grupy metod w zależności od surowców, o które można się w danym wypadku oprzeć. Wchodzą tu w rachubę:

1. woda morska (względnie jeziorowa),
2. surowe sole potasowe,
3. dolomity.

Polska dysponuje właściwie wszystkimi trzema grupami surowcowymi. Jakkolwiek pierwsza z nich z p. widzenia wojskowego może budzić wątpliwości, to jednak dla całości obrazu nie należy jej pominąć w niniejszych rozważaniach.

Masa solna, uzyskana przez całkowite wyparowanie próbki wody morskiej z morza bałtyckiego przedstawia skład procentowy następujący: (Wg. Hinrichsena).

NaCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$CaSO_4$	$CaCO_3$	$MgCO_3$
84,70%	9,73%	4,96%	0,13%	0,40%	0,08%

Powyższe dane odpowiadają zawartości 5,82% MgO w masie solnej. Przyjmując zasolenie morza bałtyckiego na Helu od strony wielkiego morza na 2%, otrzymujemy zawartość MgO 0,1164% w wodzie morskiej.

Przeróbka musiałaby się odbywać przez strącanie wodorotlenku magnezowego mlekiem wapiennym, przyczym na 1 kg MgO trzeba teoretycznie 1,4 kg CaO.

Przy tak rozcieńczonych roztworach i konieczności nadmiaru CaO, należy się liczyć ze zużyciem 2 kg CaO na 1 kg MgO. Proces fabrykacji wymagałby pompowania wody morskiej do odpowiednio wielkich osadników, gdzie następowałoby wytrącanie i osadzanie $Mg/OH/_2$ i skąd woda przerobiona mogłaby z powrotem spływać do morza. Przyjmując konieczność pokonywania różnicy poziomów 25 m, obliczymy zapotrzebowanie energii na $^1/_{12}$ konia parowego dla wydobycia 1 kg MgO na godzinę, albo z uwzględnie-

niem koniecznych strat, 0,08 KWG na 1 kg MgO. Oczywiście można zamiast wapna palonego użyć do strącania dolomitu i wtedy, wychodząc z 20%-owego surowca, dochodzimy do zużycia 1,8 kg dolomitu palonego na 1 kg tlenku magnezu przy zapotrzebowaniu energii 0,036 KWG do pompowania wody. W tym wypadku zatem byłyby pewne oszczędności na kosztach tak transportu jak i energii. Oczywiście zebrany w osadniku wodorotlenek magnezu musiałby być odsączony, a zapewne i przemyty, gdyż w przeciwnym razie zawierałby jeszcze po wyprażeniu około 1—2% chlorków.

Jak widać, sposób ten jest bardzo prosty i nie wymaga żadnych regeneracji, a zatem i skomplikowanej aparatury, a ponieważ koszty wyrobu MgO mogłyby w pewnych okolicznościach nie być zbyt wysokie, przeto nie zasługuje on na pominięcie bez omówienia, nawet i w warunkach polskiej rzeczywistości.

Drugim źródłem tlenku magnezu mogą być w Polsce sole potasowe. W Polsce mamy do czynienia z solami, zawierającymi siarczan magnezowy.

Dla wyosobnienia MgO z takiego surowca można zasadniczo obrać dwie drogi: albo poddać sól naturalną wzbogacaniu na wysokoprocentowy nawóz potasowy i przeprowadzić całą ilość magnezu ostatecznie na chlorek magnezowy, albo też poddać tę sól przed procesem koncentrowania takiej przeróbce, w którejby siarczan magnezu uległ rozpadowi na tlenek i SO_2 lub H_2S, wskutek czego podczas ługowania tak zmienionego materiału otrzymałoby się z jednej strony łatwiejszy do otrzymywania wysokoprocentowej soli potasowej roztwór chlorków, z drugiej zaś strony pozostałość, przedstawiającą mniej lub więcej czysty tlenek magnezu.

Pierwsza droga w dalszym ciągu umożliwia dojście ostateczne do tlenku magnezu albo przez rozkład na HCl i MgO w strumieniu pary wodnej i przy wysokiej temperaturze np. według Moldenhauera przy 700° C, albo też przez rozkład roztworów chlorku magnezu zapomocą gaszonego wapna lub gaszonego dolomitu po ich rozcieńczeniu.

Co do rozkładu $MgCl_2$ na MgO trzeba przyznać, że praca z parami kwasu solnego jest dotąd najmniej wdzięcznym problemem technologii chemicznej. Co do drugiej możliwości, to jeżeli chlorek magnezu będziemy traktować jako materiał bezwartościowy, wtedy jego przeróbka da rezultaty finansowe nie wiele odbiegające od tego, co się da osiągnąć przy przeróbce wody morskiej z tym, że tu będzie istniało zagadnienie wód odpadkowych, podczas gdy na wybrzeżu morskim można uważać, że zagadnienie to nie istnieje.

Droga wyzyskania MgO przez redukcję siarczanu magnezu przez dalszą przeróbkę naturalnej soli potasowej wydaje się z punktu widzenia technologicznego racjonalniejszą od pierwszej. Sprawa powyższa została poruszona na I-szym Zjeździe Inż. Chemików w Warszawie oraz na łamach „Przeglądu Chemicznego“ przez prof. Dra T. Kuczyńskiego wspólnie z inż. S. Dębskim, oraz przez inż. W. Olpińskiego[1]).

Ponieważ tlenek magnezu byłby tu materiałem odpadkowym więc można kosztów przeróbki nie brać pod uwagę. Należałoby jednak przystąpić do przeróbki dopiero po ustaleniu, czy wyeliminowanie magnezu z soli potasowych jest celowe z punktu widzenia rolniczego, a więc i z punktu widzenia gospodarki ogólnopaństwowej.

Trzecim najobficiej w Polsce występującym surowcem magnezowym jest dolomit. Mamy go na Śląsku, jest on też koło Krakowa i koło Kielc. Jego przeróbka na tlenek magnezu może być zrealizowana w najrozmaitszy sposób. Najprostszym wyjściem byłoby przerobienie dolomitu na mieszaninę wodorotlenków wapnia i magnezu i wymycie z tej ostatniej wodorotlenku wapnia a pozostawienie wodorotlenku magnezu, poczym nastąpiłoby zagęszczenie zawiesiny wodnej $Mg/OH/_2$, wysuszenie i wyprażenie. Przy małej stosunkowo rozpuszczalności wodorotlenku wapnia (1,2 g w litrze) byłoby potrzeba przy przeróbce 20%-owego dolomitu około 1300 m^3 wody na wyprodukowanie 1 tony tlenku magnezu. Wodorotlenek magnezu, jako około 100 razy trudniej rozpuszczalny od wodorotlenku wapnia pozostaje prawie całkowicie w osadzie. Należałoby tu więc uruchomić mniej więcej podobnie wielkie ilości wody do wymywania jakich wymaga fabrykacja tlenku magnezu z wody morskiej. Przy fabrykacji 1 tony MgO na godzinę należałoby mieć przynajmniej 400 litrów wody bieżącej na sekundę. Woda taka nie powinna zawierać wiele dwutlenku węgla. Dziesięć miligramów CO_2 w litrze spowoduje już pozostawienie 3% węglanu wapnia w osadzie. Coprawda nasycenie dwutlenkiem węgla, odpowiadające przeciętnemu składowi powietrza, wynosi ok. 1 mgCO_2 w litrze wody. Często jednak woda zawiera z różnych powodów znacznie więcej tego gazu. Dlatego też warunkiem udania się tej metody jest woda w odpowiednim składzie i w odpowiedniej ilości. Pewna odmiana tej metody, posługująca się usuwaniem wodorotlenku wapnia nie w postaci roztworu lecz jako zawiesiny, opisana jest przez George Stilka Kilbourn'a i przez Djevad Eyoub'a i ma być za-

[1]) Stefan Dębski i Tadeusz Kuczyński: „Przeróbka langbeinitu na węglan potasu“. Inż. Wojciech Olpiński: „Przeróbka langbeinitu na siarczan potasu, tlenek magnezu i siarkę“. Przegląd Chemiczny I. 1937, str. 220, 230.

stosowana w U. S. A. Skład produktu ma być następujący: 85,1% MgO, 4,1% CaO i 13,9% nierozpuszczalnych części.

W wypadku gdy zapewnienie oraz odprowadzenie odpowiedniej ilości wody nasuwa trudności, można je ominąć przez wymywanie wapna zapomocą środowiska, w którym rozpuszcza się ono znacznie lepiej niż w wodzie a które daje się łatwo odtwarzać. Tu należy P. P. 10691 dotyczący wymywania wapna z palonego dolomitu zapomocą roztworów sacharozy, w których $Ca/OH/_2$ rozpuszcza się znacznie łatwiej niż $Mg/OH/_2$.

Taki sposób mógłby mieć zastosowanie, gdyby się defekację w cukrowniach przeprowadzało przy pomocy dolomitu zamiast wapna. Odtwarzanie rozpuszczalnika przy tym sposobie wykonania uskutecznia się zapomocą gazów spalenia, strącających węglan wapnia z takich roztworów.

Za pewną odmianę tej samej zasady należałoby uważać metodę I. G. Farbenindustrie, polegającą na przeprowadzaniu wapna do roztworu z dolomitu przy temp. podwyższonej i pod ciśnieniem tlenku węgla. Powstaje wtedy rozpuszczalny mrówczan wapnia, zaś wodorotlenek magnezu nie wchodzi w reakcję. Część nie rozpuszczona zawiera np. 1,3% SiO_2, 0,9% Fe_2O_3 — Al_2O_3, 3,5% $CaCO_3$, 0,6% $Ca/OH/_2$ i 20,3% $Mg/OH/_2$, obok rozpuszczalnych 62,9% $Ca/HCO_2/_2$. Tu jednak zachodzi pytanie co zrobić z olbrzymimi ilościami mrówczanu wapnia. Dla przedsiębiorstw górniczo-hutniczych zagadnienie to mogłoby być korzystnie rozwiązane przez wprowadzenie w czyn mojej inicjatywy z przed 8 lat, zmierzającej do wytwarzania szczawianu amonu na miejsce siarczanu amonu. Obecnie sądziłbym, że nawet i mrówczan amonu w mieszankach mógłby być atrakcyjnym nawozem azotowym, jakkolwiek wymagałby uprzednich doświadczeń wazonowych i polowych.

Tylko w tych warunkach metoda ta mogłaby się rozwinąć ze względu na stosunkowo kosztowną instalację. Daje ona produkt o składzie: 80% MgO, 10% CaO i 10% nierozpuszczalnego. Dalszą możliwością wydobycia tlenku magnezu z dolomitu jest traktowanie wypalonego i następnie zgaszonego dolomitu wodnym roztworem chlorku magnezu, a więc tak jak przy przeróbce wody morskiej lecz w znacznie bardziej stężonych roztworach np. ok. 10%-wych. Wapń przechodzi do roztworu, magnez zaś do osadu. Otrzymany roztwór $CaCl_2$ musi podlegać odtwarzaniu przy pomocy CO_2 wobec nowej porcji gaszonego dolomitu. W tych warunkach znów wapń idzie do osadu jako węglan, a magnez do roztworu jako chlorek. To samo zresztą daje się przeprowadzić z roztworami azotanów. Tu oczywiście ważnym zagadnieniem jest odsączanie i wymywanie osadów. Daje ono się zadowalająco rozwiązać przy pomocy filtrów o wielkich powierzchniach filtrujących, budowanych przez kilka firm niemieckich i amerykańskich. W uprzywilejowanej sytuacji w stosowaniu tej metody byłyby firmy, posiadające odpadkowy chlorek magnezu lub chlorek wapnia. Również połączenie fabrykacji saletry wapniowej z dolomitu z wyrobem tlenku magnezu jest bardzo celowym rozwiązaniem sprawy, możliwym do przeprowadzenia tylko w fabryce nawozów azotowych. Ostatnio opisane sposoby zostały wypróbowane z pomyślnym rezultatem w „Wspólnocie Interesów" i są chronione w Polsce patentami na rzecz tej firmy.

W szczególnych warunkach, gdyby był do dyspozycji tani gaz siarkowodorowy, mógłby zasługiwać na uwagę następujący sposób przeróbki dolomitu, wypróbowany w Zakładzie Chemii Nieorganicznej S. G. G. W. przez Dr J. Wojciechowską:

Gaszony dolomit w zawiesinie wodnej traktuje się na zimno siarkowodorem lub gazami bogatymi w siarkowodór. Takie gazy można np. otrzymać przez redukcję pirytów wodorem przy temp. 400° C. Otrzymuje się roztwór wodorosiarczków wapnia i magnezu. Roztwór filtruje się na zimno od nierozpuszczalnego osadu, podgrzewa do temperatury ok. 75° C, przy czym wydziela się część siarkowodoru przy równoczesnym strąceniu wodorotlenku magnezu, który się daje odsączyć w stanie bardzo czystym. Pozostałość rozkłada się gazami od wypalania dolomitu, poczym siarkowodór, zawarty w gazach, przerabia się w znany sposób na siarkę, zaś zawiesinę węglanu wapnia albo się wyrzuca albo zużywa jako kredę szlamowaną. Można też siarkowodór wracać ciągle w koło.

Sposób ten nadaje się szczególnie do wyrobu MgO dla elektrolitycznego otrzymywania magnezu. Może on być zastosowany także do oczyszczania surowego wodorotlenku magnezu, otrzymanego innymi metodami.

Osobną grupą metod są sposoby, polegające na większej rozpuszczalności kwaśnego węglanu magnezu albo podwójnych węglanów magnezu w porównaniu z węglanem wapnia. Te metody pozwalają otrzymać stosunkowo czysty węglan magnezu z dolomitu palonego i zgaszonego jednakowoż wymagają albo użycia ciśnienia albo krążenia w koło roztworów węglanu potasu, przyczym potrzebują dwutlenku węgla i znacznych ilości ciepła do ogrzewania. Metody te nadają się do otrzymywania czystego tlenku lub węglanu magnezu, podczas gdy poprzednio opisane metody pozwalają na wyosobnienie z dolomitu MgO wraz z zanieczyszczeniami, co dla wyrobu produktu ceramicznego jest wystarczające a nawet pożądane.

Wszystkie opisane metody z wyjątkiem węglanowych mogą przy sprzyjających warunkach wyrabiać z dolomitu spiekany magnezyt po cenie równej cenom światowym palonego magnezytu.

Z powyższego wynika wniosek, że Polska może zupełnie dobrze uniezależnić się od importu magnezytu i cegieł magnezytowych, a wybór metody zależy od porozumienia się państwowego przemysłu nawozowego z „Wspólnotą Interesów" i innymi przedsiębiorstwami hutniczymi.

Inż. STANISŁAW HARTMAN

Krajowe materiały ogniotrwałe stosowane w przemyśle koksowniczym

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Dobroć materiału z jakiego zbudowane są piece koksownicze wpływa decydująco na prawidłowy przebieg destylacji bez szkodliwych strat powodowanych nieszczelnością ścian. W wypadku użycia materiałów w nieodpowiednim gatunku następuje, oprócz straty produktów ubocznych szybkie niszczenie się ścian i konieczność przebudowy, której koszta są bardzo znaczne. Z tych względów materiały ogniotrwałe muszą odpowiadać normom, jakie stawia im charakter pracy pieców koksowniczych.

Zanim przystąpię do rozważania tych warunków, chciałbym zwrócić uwagę na nomenklaturę materiałów ogniotrwałych, jaka niesłusznie jest dotąd używana. Zarówno bowiem cegły zrobione z kwarcytu jak i z samej gliny lub też z gliny z domieszką 15—20% kwarcytu — są to materiały kwaśne.

Dotychczas nazywa się cegły wykonane z kwarcytu cegłami dynasowymi lub sylikatowymi, gdy prawidłowa nazwa dla nich powinna brzmieć cegły krzemionkowe. Cegły wykonane z gliny bez domieszki kwarcytu nazywa się cegłami szamotowymi zasadowymi, gdy właściwa nazwa tych cegieł będzie — cegła szamotowa. Dla cegieł szamotowych tzw. półkwaśnych zrobionych z gliny z domieszką 15—20% kwarcytu odpowiednią nazwą będzie cegła kwarcytowo-szamotowa. Powyższe nazwy: cegła krzemionkowa, szamotowa, kwarcytowo-szamotowa są już wprowadzone przez Polski Komitet Normalizacyjny.

Przechodzę teraz do omówienia własności cegieł ogniotrwałych używanych do budowy pieców koksowniczych.

Procentowy skład tlenków, jaki daje nam analiza cegły nie wystarcza do jej oceny, przy tym samym bowiem składzie dwuch cegieł mogą się one bardzo różnić innymi swymi własnościami.

Dlatego też do oznaczenia przydatności cegły musimy znać oprócz analizy następujące własności charakteryzujące dobroć cegły ogniotrwałej:

1. Ogniotrwałość zwykłą
2. „ pod obciążeniem
3. Stałość objętości
4. Rozszerzalność
5. Odporność na sole i popiół
6. Przewodnictwo i pojemność cieplną
7. Wytrzywałość na nagłe zmiany temperatury
8. Porowatość
9. Mechaniczną wytrzymałość

W podanej kolejności omówię poszczególne własności.

O g n i o t r w a ł o ś ć z w y k ł ą mierzymy w skali stożków Segera. Pomiar ten i otrzymane liczby są to tylko dane orientacyjne. Nie określają bowiem ściśle rodzaju cegły, gdyż np. dwie cegły mogą mieć ten sam stożek Segera a jednocześnie będą się różniły innymi cechami bardzo znacznie.

Dla cegieł krzemionkowych i kwarcytowo-szamotowych oznaczenie stożka Segera nie ma praktycznego znaczenia, gdyż zależnie od wielkości ziaren tych samych nawet surowców, pomiar stożka Segera wykazuje wahania.

Przy porównaniu cegieł szamotowych można się posługiwać określeniem stożka Segera, gdyż tu występuje zgodność między dobrocią surowców i gotowym produktem, to znaczy, że im lepsza glina tym wyższy stożek. Nie można jednak porównywać ze sobą cegieł krzemionkowych lub kwarcytowo-szamotowych i szamotowych o tym samym stożku, gdyż mimo tej zgodności różnią się one innymi własnościami. Jak widać z tego określenie ogniotrwałości przy pomocy stożka Segera jest tylko próbą orientacyjną i właściwie nie ma zbyt wielkiego praktycznego znaczenia.

Druga własność tj. o g n i o t r w a ł o ś ć p o d o b c i ą ż e n i e m ma duże znaczenie gdyż pozwala porównywać różne gatunki cegieł, mimo, że oznaczenie wykonywane jest w warunkach nie odpowiadających ściśle tym w jakich cegły rzeczywiście pracują.

Oznaczenie to przeprowadza się w sposób następujący:

Próbkę odpowiedniej wielkości, pod obciążeniem 2 kg na cm^2 ogrzewa się z szybkością 8^0 na jedną minutę i obserwuje się dwa punkty zgniotu. Pierwszy punkt oznacza się przez T_1, za drugi zaś punkt przyjęto temperaturę, przy której zgniot wynosi $4^0/_0$ i oznacza się przez T_2. Im większy odstęp między T_1 i T_2 tem dana cegła jest lepsza.

Temperatura T_1 dla cegieł krzemionkowych leży w granicach 1650—1700° C, dla szamotowych 1200—1400° C, dla kwarcytowo-szamotowych 1200 do 1400° C. Próba ta wykazuje zasadniczą różnicę występującą w rzeczywistości podczas pracy w wysokiej temperaturze w zachowaniu się cegieł krzemionkowych i szamotowych o tym samym stożku Segera. Gdy dobra cegła krzemionkowa przy 100° poniżej temperatury odpowiadającej danemu stożkowi Segera nie wykazuje jeszcze żadnego zgniotu — to próbka cegły szamotowej deformuje się już w temperaturze niższej o jakieś 300—400°. Ogniotrwałość pod obciążeniem zależy od $^0/_0$ składu surowców, dobroci surowców i wielkości ziaren, — można się nią posługiwać również do oceny samego surowca, gdyż dwie gliny o identycznych wynikach analizy chemicznej mogą dać różne wartości przy oznaczaniu ogniotrwałości pod obciążeniem. Jak widać z tego określenie ogniotrwałości pod obciążeniem daje możność porównywania dobroci cegieł niezależnie od ich rodzaju, gdy oznaczenie przy pomocy stożka Segera może prowadzić do błędnych wniosków. Właściwość cegieł krzemionkowych wytrzymywania wysokich temperatur bez zgniotu pozwoliła na znaczne skrócenia czasu koksowania i tak, dla temperatur w kanałach grzejnych czas koksowania wynosi w przybliżeniu

przy 1100° C — 36 godzin
„ 1122° C — 24 „
„ 1252° C — 18 „
„ 1320° C — 15,5 „

Cegła kwarcytowo-szamotowa zajmuje pośrednie miejsce między krzemionkową i szamotową gdyż dodatek kwarcytu odgrywa rolę szkieletu wzmacniającego cegłę.

Trzecia cecha charakteryzująca cegły to stałość objętości w wysokich temperaturach. Ta własność jest dla pieców koksowniczych bardzo ważna, gdyż przez powiększenie objętości utrudnia się wypychanie koksu z pieca, a w wypadku przeciwnym przy zmiejszeniu objętości mogą powstać szczeliny, przez które surowy gaz dostanie się do kanałów ogrzewniczych.

To, poza stratą na wydajności produktów ubocznych, może spowodować uszkodzenie tych kanałów. Cegły szamotowe przy ogrzaniu miękną i na skutek tego zmniejszają swą objętość ok. $1^0/_0$ co może spowodować nieszczelność komór. Cegły krzemionkowe w tych samych warunkach zwiększają swą objętość skutkiem przemian kwarcu mniejwięcej o $1^0/_0$ a przez to nadają się lepiej do budowy komór, gdyż szczeliny między cegłami zmniejszają się co zwiększa szczelność.

Cegły kwarcytowo-szamotowe mają mniejszą różnicę wynoszącą od 0,6 do $0,8^0/_0$ zmniejszenia początkowej objętości. Zmiany objętości zależą od surowca z którego wykonane są cegły.

Czwarta własność to rozszerzalność pod wpływem temperatury. Należy tu rozróżnić zwykłą rozszerzalność, która występuje pod wpływem ogrzewania, od rozszerzalności powstającej na skutek zmian chemicznych i fizyko-chemicznych zachodzących w materiale cegły.

Pierwsza to odwracalna rozszerzalność zwykła wynosi dla cegieł krzemionkowych, kwarcytowo-szamotowych ok. $1^0/_0$ dla temperatur od 0° do 1400°. Druga rozszerzalność, której przyczyną są przemiany kwarcu, występuje bardzo wyraźnie w cegłach krzemionkowych i największy jej przyrost mamy w temperaturach poniżej 600°. Cegły kwarcytowo-szamotowe mają również tę rozszerzalność, jednak w stopniu znacznie mniejszym. Piąta własność to odporność na sole i popiół. W wodzie jaką mamy w węglu obsadowym są rozpuszczone sole, chlorki, siarczany i węglany metali alkalicznych i ziem alkalicznych przeważnie Na, K i Ca. Przy zetknięciu się ze ścianami pieca sole te przenikają do cegieł i mogą spowodować uszkodzenia przez obniżenie ogniotrwałości tworząc łatwo topliwe związki, podobne do szkliwa jakie się otrzymuje umyślnie na wyrobach ceramicznych.

Rozszerzalność cegły i powstałej polewy jest różna, na skutek zaś zmian temperatur jakie mamy w piecu w miejscach zetknięcia się rozgrzanych ścian z zimnym węglem w chwili obsadzenia, tworzą się małe spękania. Przez te początkowe niewielkie szczeliny, sole dostają się coraz to dalej aż po przeniknięciu na pewną głębokość gdzie temperatura jest wyższa powodują topnienie i odpadanie zewnętrznych kawałków cegły (np. K_2O w cegle szamotowej nie naruszonej — $1,22^0/_0$, ta sama cegła po wyjęciu z pieca miała $4,63^0/_0$ K_2O).

Proces ten gdy pójdzie dalej, może spowodować przedziurawienie ściany. Cegły szamotowe i kwarcytowo-szamotowe ulegają łatwiej działaniu soli, krzemionkowe są o wiele na nie odporniejsze. Powiększenie zawartości Al_2O_3 w cegłach szamotowych działa dodatnio na odporność, ale jak o tym będę mówił dalej, powoduje większą porowatość cegły.

Oprócz szkodliwego wpływu soli w piecach koksowniczych występuje niszczące działanie po-

piołu. Popiół powstaje w piecu ze spalenia się koksu nie tylko w trakcie opróżnienia pieca w przerwie przed obsadzeniem węglem, ale i pod koniec koksowania, gdy w komorze zmniejsza się ciśnienie skutkiem czego przez nieszczelności przy drzwiach dostaje się z zewnątrz powietrze.

Popiół tak powstały tworzy narosty szlaki, które usuwa się przez wybijanie drągami żelaznymi. Celem uniknięcia tego próbowano mieszać węgiel z piaskiem jednak przez to zwiększała się zawartość popiołu w koksie, więc zarzucono te próby. Można zmniejszyć powstawanie szlaki przez użycie węgla o małej zawartości popiołu, ale to znów powoduje dodatkowe koszta.

Szósta własność to przewodnictwo i pojemność cieplna, zależy ona w dużym stopniu od ciężaru właściwego porowatości i wielkości ziarn surowców i wyrobu cegły. Kwarc ma większe przewodnictwo cieplne i mniejszą pojemność cieplną niż glinokrzemiany.

Z tego też powodu cegły krzemionkowe mają większe przewodnictwo i mniejszą pojemność niż kwarcytowo-szamotowe, lub szamotowe.

Ta własność cegieł krzemionkowych wpływa na czas koksowania, gdyż w tym samym czasie i przy tej samej różnicy temperatur między kanałami grzejnym i ścianą komory ładunek pieca otrzymuje większą ilość ciepła. Ma to również wpływ i na rozgrzewanie, gdyż baterie z cegieł krzemionkowych zużywają do tego celu mniej ciepła. Nadmienię, że wg. pewnych badaczy ma również wpływ na przewodnictwo cieplne wypełnienie por cząsteczkami węgla, przez to przewodnictwo wyraźnie wzrasta.

Następna siódma własność to wytrzymałość na nagłe zmiany temperatury i jest ona uzależniona od rozszerzalności. Ten materiał będzie wytrzymalszy, który ma mniejszą rozszerzalność. Cegły kwarcytowe są wytrzymałe na nagłe zmiany temperatury w bardzo szerokich granicach.

Cegły krzemionkowe dopiero w temperaturze wyższej niż 600° są odporne na nagłe wachnięcia temperatur z tym zastrzeżeniem jednak, by niższa granica nie przekroczyła podanej temperatury.

Ta różnica w zachowaniu się cegieł ma duży wpływ przy rozgrzewaniu pieców. Piece zbudowane z cegieł kwarcytowo-szamotowych można ogrzewać szybciej bez obawy ich uszkodzenia. Piece zaś wykonane z materiałów krzemionkowych wymagają bardzo ostrożnego i powolnego ogrzewania, dopóki nie osiągnie się temperatury 600°, po jej przekroczeniu można przyspieszyć grzanie. To samo zjawisko występuje przy wygaszaniu baterii pieców.

Zbyt szybkie ostudzenie może spowodować zupełne zniszczenie cegieł krzemionkowych. W praktyce, przy zachowaniu odpowiednich ostrożności, można parokrotnie rozpalać i wygaszać baterie wykonane z tych cegieł bez żadnej dla nich szkody.

Ósma własność to porowatość, którą określa się jako objętość wszystkich por zarówno otwartych jak i zamkniętych do objętości właściwej i wyraża się w procentach. W praktyce posługujemy się zwykle oznaczeniem łatwiejszym i określamy porowatość pozorną. Jest to stosunek objętości por otwartych do objętości właściwej. Wielkość ta jest średnio niższa o 2% od porowatości ogólnej. Mała porowatość jest cechą dodatnią, gdyż cegła taka jest odporniejsza na żrące działanie soli i utrudnia dyfuzję gazu z komory do kanałów grzejnych. Przenikanie gazu przez cegły powoduje uszkodzenie ich przez rozkład pirogenetyczny składników gazu. Różnica ciśnień, jaka występuje między komorą, gdzie mamy nadciśnienie i kanałem grzejnym w którym jest podciśnienie — ułatwia dyfuzję gazu, powoduje jego stratę, a więc ubytek produktów ubocznych i niszczenie samej cegły. Największa różnica ciśnień występuje zaraz po obsadzeniu pieca i maleje w miarę upływu czasu koksowania.

Cegły kwarcytowo-szamotowe są mniej porowate niż krzemionkowe. Porowatość ich najlepszych gatunków wynosi ok. 26%. Gatunki łatwiej topliwe mają mniejszą porowatość ok. 18—19%. Dodatek tlenku glinu zwiększa ogniotrwałość i odporność na działanie soli, powoduje jednak wzrost porowatości. Cegły szamotowe po ogrzaniu mają mniejszą porowatość gdyż miękną i zmniejszają swą objętość. Inaczej przedstawia się porowatość cegieł krzemionkowych, jest ona trochę większa wynosi bowiem 26 do 28%. W wyższej temperaturze, jak to już wspomniałem, cegły te powiększają swą objętość i porowatość ich wzrasta.

Ostatnia własność to wytrzymałość mechaniczna. Wszystkie trzy rodzaje cegieł używane do budowy pieców nie różnią się pod tym względem zbytnio między sobą. Cegły krzemionkowe na zgniatanie są trochę mniej wytrzymałe niż szamotowe. Wobec tego jednak, że średnie obciążenie ścian pieców można przyjąć za równe ok. 2 kg/cm² — a cegły krzemionkowe wytrzymują, jako dopuszczalne obciążenie do 150 kg/cm², więc ten warunek nie odgrywa jak widać zbyt dużej roli.

Proces koksowania prowadzi się w temperaturze od 1100—1320° mierzonej w kanałach grzejnych. Wprawdzie zwiększenie temperatury wpływa na zmniejszenie wydajności produktów ubocznych, gdyż następuje wtedy większy rozkład gazu suro-

wego przy zetknięciu się z gorętszymi ścianami pieców jednak przez odpowiednią konstrukcję pieca można zmniejszyć te straty. Przy wyższej temperaturze uzyskuje się znaczne skrócenie czasu koksowania, a przez to lepsze wykorzystanie i zwiększenie ilości przerobionego węgla. Dlatego też obecnie nie używa się do budowy nowych pieców cegieł kwarcytowo-szamotowych, a tylko cegły krzemionkowe.

Zaprawy dla cegieł kwarcytowo-szamotowych i szamotowych nie mogą się różnić zbytnio swym składem od składu cegieł. Do zaprawy dla cegieł krzemionkowych używa się łupków kwarcytowych, a nie kwarcytu. Użycie nieodpowiedniej zaprawy może spowodować zupełne zniszczenie ścian przez to, że w miejscach styku zaprawy z cegłą powstają związki łatwopalne.

Oprócz zapraw używanych przy budowie pieców stosuje się jeszcze kity do uszczelniania ścian gorących. Składniki takich kitów są proste i tanie a jednak sprzedawane są po bardzo wysokiej cenie. Np. taki Durostix używany dla ścian z cegieł szamotowych jest to bardzo drobno mielona szamota z dodatkiem topnika.

Przy użyciu tych kitów do zalewania szczelin-fug należy zachować te same ostrożności co przy zaprawach i stosować odpowiednie gatunki, gdyż zawarte w nich topniki mogą nietylko zalać fugę ale i rozpuścić samą cegłę. Do zalewania stosuje się zaprawę w stanie półpłynnym, wtryskując ją w miejsca nieszczelne. Aparaty takie o prostej konstrukcji nie są wyrabiane w Polsce, można je łatwo samemu zrobić.

Do wyrobu cegieł ogniotrwałych używa się kwarcytów, glin i wapna. Z surowców tych po zmieleniu i zmieszaniu formuje się przeważnie ręcznie cegły. Po wysuszeniu wypala się. Dobroć cegły zależy nie tylko od odpowiednich surowców, ale w wysokim stopniu od starannej roboty i dobrego wypalania. Jest to szczególnie ważne dla cegieł krzemionkowych z powodu przemiany kwarcu w trydymit i krystobalit. Do produkcji cegieł krzemionkowych stosuje się kwarcyty, ok. 2% wapna i pewien dodatek ługów posulfitowych.

Potrzebne surowce i to w dostatecznej ilości mamy w kraju. W górach Świętokrzyskich są duże złoża kwarcytu o budowie krystalicznej nadające się do przerobu; podobne choć mniejsze złoża kwarcytu o budowie bezpostaciowej znajdują się koło Ostrzeszowa. Nasz przemysł używa przeważnie do tej pory sprowadzanych z zagranicy kwarcytów, gdyż po pierwsze odgrywa tu rolę trochę przyzwyczajenie się do surowca, a po drugie i to, że kwarcyty te są łatwiejsze w produkcji, są miększe i wymagają krótszego okresu wypalania. Nasze kwarcyty są bardzo twarde i wymagają specjalnych urządzeń do rozdrabniania i mielenia, oraz dłuższego okresu wypalania, zużywają przeto więcej węgla.

Można więc produkować w kraju cegłę krzekrzemionkową dla pieców koksowych wyłącznie z materiałów krajowych.

Z surowcami dla cegieł kwarcytowo-szamotowych sprawa przedstawia się inaczej. Do wyrobu tego typu używa się gliny ogniotrwałej, do której dodaje się celem schudzenia mieloną szamotę i kwarcyt, które służą do wytworzenia pewnego rodzaju szkieletu wzmacniającego cegłę. Gliny jakie posiadamy mogą być użyte do produkcji materiałów ogniotrwałych tylko do 32 stożka, dla wyższych wartości nie mamy złóż, któreby można eksploatować. Znajdują się wprawdzie niewielkie gniazda ale nie mogą one zapewnić ciągłości produkcji. Poza tym gliny z tych gniazd mają zmienne własności — z tego samego złoża można mimo najstaranniejszej roboty otrzymać dwa bardzo różniące się produkty. Nie mamy tak jak zagranica dużych i jednolitych złóż.

Do wyrobu więc wyższych gatunków cegieł kwarcytowo-szamotowych i zapraw dla cegieł krzemionkowych musimy sprowadzać z zagranicy surowce. Do produkcji kitów mamy część surowców w kraju.

Wszystkie gatunki i kształty cegieł, oraz zaprawy, potrzebne w przemyśle koksowniczym są wyrabiane w Polsce.

Na ogół jednak biorąc, cegły i zaprawy wykonane w zakładach krajowych są dobre i jak praktyka wykazuje piece z nich zbudowane pracują dobrze.

Inż. LEON BINDER
Prof. Śl. Zakł. Nauk.

Materiały ogniotrwałe do celów odlewniczych

Materiały ogniotrwałe dzielą się na naturalne i sztuczne. Do pierwszych możemy zaliczyć kwarcyty, piaski, kaoliny, do drugich sztucznie formowane cegły lub masę ogniotrwałą do ubijania.

W sztucznych materiałach ogniotrwałych odróżniamy:

1. takie, w których glina stanowi główną masę, a to: cegły z gliny zwykłej, z szamoty

z dodatkiem gliny lub wogóle zawierające dużo gliny,

2. takie, które stanowią mieszaninę gliny i kwarcu: cegły kwarcoszamotowe, glinokwarcowe, glinopiaskowe i glinodynasowe,

3. cegły kwarcowapniowe: krzemowe i wapniodynasowe,

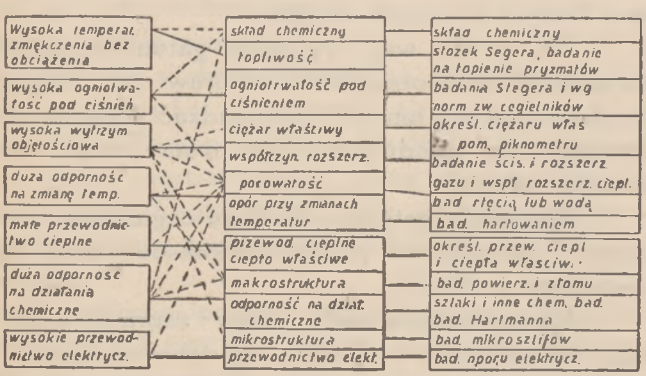
4. inne wyroby ogniotrwałe: cegły magnezytowe, dolomitowe, chromowe, cyrkonowe itp.,

5. cegły z zawartością węglika,

6. cegły karborundowe.

Przy badaniu ogniotrwałych materiałów niedość jest wskazać na ich własności fizyczne i chemiczne, gdyż tu sprawa jest bardziej złożona, cegły muszą spełniać odpowiednie warunki zachowania się w temperaturze zwykłej, przy podwyższaniu lub obniżaniu temperatury, wreszcie w temperaturach wysokich. Przeto materiały do budowy pieców winny odpowiadać żądaniom tak w kierunku wytrzymałości wysokich temperatur jak i mechanicznej i chemicznej. Stary pogląd, że dość jest tu zachować warunki chemiczne, obecnie nie jest wystarczający, gdyż wymagane są warunki fizyczne i termiczne, odpowiednie przygotowanie masy z tworzyw, kształt formy, suszenie i prażenie. Wymagania stawiane materiałom ogniotrwałym przedstawia poglądowo tabela Kothny'ego[1]).

Tabela 1.
Wymagania, własności i metoda badań ogniotrwałych materiałów wg. schematu E. Kothny.

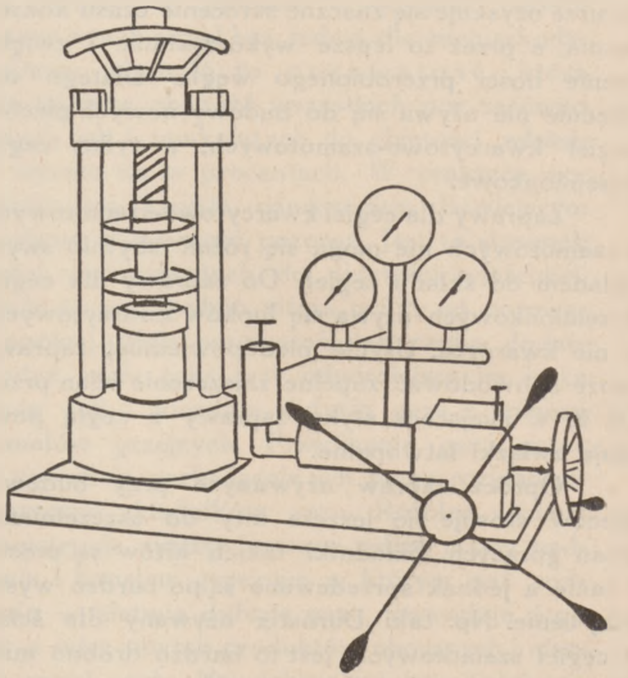


Tutaj podzielimy te badania na:

1. badania w temperat. pokojowej (zwykłej),
2. „ przy nagrzewaniu lub chłodzeniu,
3. „ w wysokiej temperaturze.

1. Badania materiałów ogniotrwałych w temperaturze zwykłej.

Przy budowie pieców z ogniotrwałych materiałów muszą te ostatnie wykazywać wysoką wytrzymałość na ciśnienie, rozciąganie, gięcie i uderzanie, ponieważ najpierw muszą znieść transport, a potem pracują w piecu pod ciśnieniem własnym i muru.



Rys. 1.

Badania przeprowadza się na wzór metali: używa się samych cegieł lub też próbek materiałów ogniotrwałych. Rys. 1 przedstawia małą prasę do badania materiałów ceramicznych, zaś tabela 2 wynik badań materiałów ogniotrwałych wg. Singera i in. Oprócz badań wytrzymałościowych określa się ciężar właściwy, ciężar objętościowy, przewodnictwo elektryczne, ziarnistość poszczególnych składowych części, porowatość, która jest bardzo ważnym czynnikiem itd.

Materiał musi być dostosowany do swego przeznaczenia. By otrzymać żądaną porowatość często stosuje się domieszki z trocin, pyłu węglowego lub dodatków metali, które reagują z wodą lub masą cegły, wydzielając gazy wytwarzające odpowiednią porowatość. Tabela 2 wykazuje własności fizyczne ogniotrwałych materiałów.

Dla odlewni szczególne znaczenie ma ścieralność materiałów ogniotrwałych w tych miejscach, gdzie otrzymują one uderzenia przy ładowaniu pieca lub przebijaniu łomem. Tu więc trzeba używać twardych materiałów, dźwięczących przy uderzeniu, co dowodzi dobrego ich wypalenia przy gładkiej powierzchni. Twardość ich ma odpowiadać twardości najtwardszej części naboju, czy kopulaka (pieca). Żądanie powyższe da się urzeczywistnić, gdyż przy otworze załadunkowym nie ma tak wysokich temperatur, jak we właściwej strefie topienia, a więc można tu zastosować z powodzeniem szamotę średniej ogniotrwałości lub cegłę krzemową, o ile odpowiada powyższym

[1]) E. Kothny: „Feurfestewerkstoffe f. d. Elektrostahlofen", „Feuerfest", 1927, str. 157—164.

Tabela 2.
Własności fizyczne materiałów ogniotrwałych.

Materiał	Punkt topienia stożka Segera ^0C	Temp. zmiękczania pod ciśń. 1 kg/cm² ^0C	Ciężar właściwy	Ciężar objętościowy kg/dm³	Porowatość %	Wytrzymałość na ciśnienie kg/cm²	Wytrzym na rozciąganie kg/cm²	Wytrzym. na przegięcie kg/cm²	Opór elektr. Ω/cm^3 przy 1200°
Cegła szamotowa	1610—1770	1250—1350	2,6	1,95	15—35	70—300	—	—	5×10^3
„ krzemowa	1730—1770	1620—1650	2,29—2,45	1,90	18—43	200—400	—	—	60×10^3
„ magnezyt.	>2000	zmięk. 1500 lecz przy 1700 jest jeszcze stos. mocna	3,5	2,80	24—30	1200—2500	—	246	6×10^3
„ chromowa	1900—2000	deform. przy 1510	4,0	3,60	20—25	800—1000	—	—	$0,2 \times 10^3$
„ karborund. spoiwo glin.	>2000	zależnie od spoiwa 1400—2000	3,1	2,80	25—30	—	—	—	2×10^3
„ węglowa	>2000	>1700	3,0	1,90	35	300	—	—	0,004
„ z top. gliny alundum.	1900—2050	1750	3,9	2,90	15—22	—	120	1085	25×10^3
„ magnezjowa szpinelowa	>2000	1900—2100	—	—	—	—	—	—	—
„ kwarcytowa (czumendorfer)	1750—1790	—	—	—	3	950	—	—	—

wymaganiom. W kopulakach wmurowują też „cegły żeliwne“, zmniejszające ścieranie. Ścieranie ogniotrwałych materiałów przy wyższych temperaturach powinnoby się różnić od tegoż przy niższych, normalnych w takim samym stopniu, w jakim różnią się one przy obciążaniu w zwykłych i wyższych temperaturach, czego dowiedziemy dalej. Lecz dotychczas nie ma jeszcze żadnych metod badania zużycia ogniotrwałych materiałów w wyższych temperaturach nietylko w Polsce, ale nawet zagranicą, więc musimy się zadowolnić danymi z badań w zwykłych temperatarach.

Badanie na ścieranie można wykonać w różny sposób, otrzymując ścierany materiał działaniem trących lub naciskających czynników, albo ich kombinacją. Dane o ścieraniu znajdujemy u Kieffer'a [1]).

2. Badanie materiałów ogniotrwałych przy nagrzewaniu lub chłodzeniu.

Dla oznaczenia ciepła właściwego stosują różne metody:

1. sposób kalorymetryczny
2. sposób elektryczny
3. sposób półkalorymetryczny.

Tabela 3.
Średnie ciepła właściwe materiałów ogniotrwałych.

MATERIAŁ	Temperatury i średnie ciepła właściwe														badacz
		100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	
Szamota prażona	20° i t °C	0,199	0,215	0,227	0,233	0,239	0,243	0,248	0,252	0,253	0,261	0,264	0,267	0,271	0 274	W. M. Cohn
Szamota masa I.	0° „ „	0,380	0,340	0,357	0,375	0,406	0,455	0,360	0,433	0,433	0,426	0,432	0,437	0.440	—	Mac Gee
„ „ II.	„ „ „	0,320	0,340	0,350	0,340	0,390	0.435	0,419	0.425	0,424	0,419	0,430	0.438	0,445	—	„ „
„ cegła	30° „ „	0,197	0,209	0,222	0,238	0,251	0,255	0,249	0.241	—	—	—	—	—	—	
„ „	20° „ „	0,197	0,202	0,213	0,220	0,231	0,238	0,244	0,251	0.260	—	0,288	—	—	—	Bradshaw i Emery
„ „	25° „ „	—	—	—	—	—	0,228	—	—	—	0,265	—	0,284	—	0,297	
Cegła krzemowa S	20° „ „	—	—	—	—	—	0,228	—	—	—	0.263	—	—	—	0,293	W. M. Cohn
„ „ L	25° „ „	218	303	382	480	—	579	687	796	894	—	—	—	—	0,295	Bradshaw i Emery
„ „	„ „ „	0,199	0,218	0,233	0,240	—	0.249	0,250	0,247	0,242	—	—	—	—	—	
„ magnezytowa	30° „ „	0,203	0,238	0,254	0.263	—	0 226	0.265	0 264	0,263	—	—	0,282	—	—	Tradokoro
„ „	25° „ „	605	825	9030	1000	—	1115	—	—	—	—	—	—	—	—	Green
		0,265	0,274	0 280	0,288	—	0,292									
„ chromowa	30° „ „	218	303	382	480	—	579	687	796	894	—	—	—	—	—	Tadokoro
		0,178	0.195	0,210	0,216	—	0,221	0,[illegible]19	0,218	0.215						

[1]) Kieffer: „Die Forschritte des keramischen Materialprüffungswesens in der Nachkriegszeit“, „Messtechnik“, 1928, str. 263—275.

Tabela 4.

Współczynniki liniowe rozszerzalności materiałów ogniotrwałych.

MATERIAŁ	Cięż. wł.	Temp. °C	Temperatury i współczynniki rozszerzalności (AK)														Badacz
Cegła szamot.	—	—	temp. w °C	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	—	—	Pultrich
			A. K. x 10^6	0,0	10,2	11,5	7,67	7,48	6,56	8,10	8,98	7,84	7,34	6,62	—	—	Hirsch
„ krzem.	2,44	—	temp. w °C	—	200	200	300	—	500	600	—	—	—	—	—	—	
			A. K. x 10^6	—	0,0	36,2	33,2	—	23,6	21,1	—	—	—	—	—	—	Steger
„ „ N 16	2,29	—	temp. w °C	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	
			A. K. x 10^6	0,0	12,2	22,5	29,5	25,1	22,7	20,5	17,0	14,6	13,7	12,3	11,2	10,3	Hirsch
„ „ N 14	2,40	—	temp. w °C	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	
			A. K. x 10^6	0,0	17,4	14,7	31,1	32,2	25,7	23,8	21,2	19,1	18,2	15,7	14,1	12,4	„
„ „ A 7	2,34	1450	temp. w °C	—	—	—	300	—	—	600	—	800	—	—	—	—	Endell
			A. K. x 10^6	—	—	—	27,7	—	—	17,2	—	13,3	—	—	—	—	Pfeiffer
„ „ B 3	2,40	1450	temp. w °C	—	—	—	300	—	—	600	—	800	—	—	—	—	
			A. K. x 10^6	—	—	—	26,7	—	—	17,8	—	13,5	—	—	—	—	„
„ „ C 3	2,34	1450	temp. w °C	—	—	—	300	—	—	600	—	800	—	—	—	—	
			A. K. x 10^6	—	—	—	39,3	—	—	21,7	—	16,5	—	—	—	—	
„ „ F 2	2,34	1450	temp. w °C	—	—	—	300	—	—	600	—	800	—	—	—	—	
			A. K. x 10^6	—	—	—	24,0	—	—	15,0	—	11,6	—	—	—	—	

Pierwszy sposób jest ogólnie znany, w drugim substancję nagrzewa się za pomocą elektryczności, której ilość mierzy się i na tej podstawie wylicza się ciepło właściwe. W trzecim sposobie wykreślają krzywe temperatur w zależności od czasu ogrzewania pieca, specjalnie znormalizowanego, a z nich łatwo już określić ciepło właściwe. Stosując ten sposób, można również badany materiał nagrzewać równocześnie z materiałem wzorcowym, dla którego zależność ciepła właściwego od temperatury jest już znana i przez porównanie doprowadzonej do obu ciał ilości ciepła można otrzymać poszukiwane ciepło właściwe. Tabela 3 wykazuje średnie ciepła właściwe w zależności od temperatury dla różnych ogniotrwałych materiałów [1]).

Trzeba zwrócić tu uwagę na fakt, że ze wzrostem temperatur rosną i ciepła właściwe, co szczególnie ma miejsce wtedy, gdy w substancji zachodzą przemiany krystaliczne lub reakcje np. zmiany krystalicznej formy SiO_2, zjawienie się więcej złożonych form itd.

Wzrost temperatury powoduje rozszerzalność lub skurcz ogniotrwałych materiałów. Dla określenia liniowego współczynnika rozszerzalności materiałów ogniotrwałych stosuje się pomiary bezpośrednie, pośrednie lub rentgenograficzne [2]). W tabeli 4 mamy współczynniki liniowe rozszerzalności dla materiałów ogniotrwałych.

Dla zachowania się tych materiałów w piecach bardzo ważne jest unikanie t. zw. trwałych (resztkowych) rozszerzeń (bleibende, irreversible).

Temperatura wypalania ogniotrwałych produktów musi dorównywać najwyższej temperaturze biegu pieca, do którego wmurowuje się cegły. Czas ich wypalania musi być dostateczny, aby odbył się całkowity proces przekrystalizowania itp. przemiany. Tylko te warunki pozwolą na uniknięcie późniejszych rozszerzeń materiałów ogniotrwałych w piecach, a więc i jego pękania. Rozszerzanie się materiałów ogniotrwałych, wypalonych już raz w pewnej temperaturze, przy ponownym rozgrzewaniu powinno odbywać się powoli. Należy regulować je tak, aby początkowo nie wychodziło poza granice pewnych interwałów temperatur, aby nie miało miejsca chłodzenie poniżej pewnych określonych temperatur.

Szczególnie ważne znaczenie dla techniki ma rozszerzalność cegieł krzemowych i wogóle produktów kwarcowych, co podają tabele 5 i 6 wg Endella i Stegera, gdzie mamy zależność tej rozszerzalności i trwałych rozszerzeń od temperatur i krystalicznych przemian w różnych kwarcowych produktach, jakie występują przy pierwotnym prażeniu surowych cegieł i przy następnym nagrzewaniu.

Dla sądzenia o własnościach cegieł krzemowych musimy koniecznie przyjąć za zasadę, że były one jeszcze przed oddaniem do użytku wypalone w temperaturze wyższej od tej, jaką będziemy mieć w piecu z nich zbudowanym. (Tabl. 5 i 6).

Tabela 5.

Ciężar właściwy, objętość właściwa, przyrost liniowy i objętościowy różnych form kwarcu, w stosunku do α kwarcu i d = 2,65.

Forma kryształu	Ciężar właściwy	V objętość właściwa	△V przyrost objętości %	$\frac{\triangle V}{3}$ przyrost długości %
α Kwarc . .	2,65	0,3773	0	0
α Cristobalit .	2,33	0,4292	+ 13,8	4,6
α Trydymit .	2,28	0,4386	+ 16,1	5,4
β Cristobalit, kwarc, szkło	2,21	0,4524	+ 20	6,6

[1]) W. M. Cohn: „Über Wärmeleitfähigknit", „Berichte d. D. Keramisch. Gesel.", 1928, str. 239—299.

[2]) K. Endel und W. Steger: „Über die Temperaturempfindlichkeit d. feuerfest Steine in der Glasindustrie", „Glastechnische Berichte", 1926, str. 43—57.

Tabela 6.

Liniowa rozszerzalność, powodowana krystaliczną przemianą różnych form SiO_2 w interwale wysokich temperatur (normalna rozszerzalność cieplna nie wzięta pod uwagę).

Temperatura przemiany °C	Przemiana form krystalicznych SiO_2	Procentowy przyrost początkowej długości: a. przy górnej granicy temperatury przemiany	Procentowy przyrost początkowej długości: b. przy 20 °C po ostygnięciu
A. zwrotna rozszerzalność cieplna			
120	α Tridymit ⇄ β Trydymit	0,15	—
230	α Cristobalit ⇄ β Cristobalit	2,00	—
575	α kwarc ⇄ β kwarc	0,45	—
B. resztkowa niezwrotna rozszerzalność po dłuższym działaniu temperatury			
870	niestały α kwarc → β Cristobalit	6,6	—
—	α kwarc → α Cristobalit	—	4,6
870	α kwarc → β Tridymit	5,55	—
—	α kwarc → α Tridymit	—	5,40
1470	β Tridymit niestały → α Cristobalit	1,05	—
1700	β Tridymit → szkło kwarc.	1,05	1,05
1700	β Cristobalit → szkło kwarc.	0	—

Dobrym sprawdzianem dla kwarcowych cegieł jest ich ciężar gatunkowy, który nie powinien przewyższać 2,40 dla dobrego przekrystalizowanego kwarcu.

Hirsch[1]) dowodzi, że niebezpieczne są dla tych cegieł interwały temperatur od 100 do 150, od 200 do 300 i od 550 do 600° C, w których odbywają się przekrystalizacje, więc nagrzewanie cegieł w tych temperaturach winno się odbywać ze szczególną ostrożnością, studzenie zaś pieca o ile możności nie powinno schodzić niżej 600° C.

Powyższe dane stosują się do wszystkich pieców metalurgicznych i przeciw nim często grzeszy się w praktyce.

Przewodnictwo cieplne ogniotrwałych materiałów bywa różne stosownie do temperatury pieca. Dla ciał stałych przewodnictwo cieplne określa się jako ilość ciepła, która przepływa w jednostce czasu przez jednostkowy sześcian z badanego materiału przy różnicy temperatur przeciwległych płaszczyzn 1° C, z zastrzeżeniem, że stan taki panuje pewien czas.

Ilościowe oznaczenie przewodnictwa cieplnego można wykonać rozmaicie. Np. płytę badanego ciała nagrzewa się z jednej strony do wysokiej tempetatury, mierzonej wewnątrz w różnych miejscach. Przebieg temperatury odczytanej za pomocą specjalnych urządzeń może tu być liniowy lub sinusoidalny. Można również grzać elektrycznością badane ciało z jednej strony, gdy z drugiej znajduje się kalorymetr. Ogrzewają też badany materiał ze środka za pomocą elektryczności. Po otrzymaniu stałego spadku temperatury w środku ciała, mierzy się ją przynajmniej w dwu miejscach, skąd otrzymuje się wielkość cieplnego przewodnictwa. Wreszcie badane ciało może być grzane z jednej strony elektrycznością, gorącymi płynami lub bezpośrednio płomieniem, na przeciwległej zaś

Tabela 7.

Przewodnictwo cieplne ogniotrwałych materiałów.

MATERIAŁ	Ciężar objętościowy kg/m³	Przewodnictwo cieplne w $\frac{k\ kalor}{m.\ h.^0 C.}$ 200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	badacz
Glina stopiona	2900	2,23	—	2,67	—	2,96	—	3,21	—	3,42	—	3,64	—	3,78	Norton
Cegła szamot.	1865	1,00	1,12	1,14	1,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	E. Schmidt
„ „ I	—	—	—	—	—	0,378	0,396	0,432	0,439	0,486	0,522	0,577	0,631	—	Green
„ „ N	—	—	—	—	—	0,504	0,522	0,540	0,594	0,612	0,648	0,684	0,756	—	„
„ „ R	—	—	—	—	—	0,540	0,577	0,594	0,612	0,648	0,701	0,756	0,846	—	„
„ „ Missouri	2150	0,862	—	1,08	—	1,26	—	1,33	—	1,41	—	1,48	—	1,51	Norton
„ „ Pensylwania	1900	0,862	—	0,972	—	1,08	—	1.15	—	1,23	—	1,30	—	1,33	„
„ „ Kaolin.	2360	1,690	—	1,870	—	2,02	—	2,16	—	2,31	—	2,42	—	2,53	„
„ „ „	2100	1,230	—	1,370	—	1,48	—	1,55	—	1,62	—	1,69	—	1,73	„
„ „ „	1270	0,396	—	0,540	—	0,649	—	0,720	—	0,792	—	0,828	—	0,863	„
„ „ Spinell	2230	1,300	—	1,44	—	1,510	—	1,620	—	1,690	—	1,770	—	1,840	„
„ krzemowa A	—	—	—	—	—	0,558	0,593	0,629	0,684	0,738	0,810	0,882	0,972	—	Green
„ „ B	—	—	—	—	—	0,558	0,522	0,540	0,576	0,612	0,666	—	—	—	„
„ „ D	—	—	—	—	—	0,522	0,558	0.576	0,612	0,666	0.720	0,792	0,864	—	„
„ dynasowa	1817	1,040	1,30	1,34	1,38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	E. Schmidt
„ magnetyzowa K	2630	—	—	—	—	0,630	0,612	0,612	0,593	0,593	0,576	—	—	—	Green
„ „ V	2560	—	—	—	—	1,025	1,010	0,990	0,97[illegible]	0,933	0,899	—	—	—	„
„ krzemo-karbidowa	2060	—	—	—	—	1,590	—	1,370	—	1,190	—	1,050	—	0,935	Norton
„ cyrkonowa	3430	1.260	—	1,41	—	1,510	—	1,590	—	1,660	—	1,730	—	1,770	„

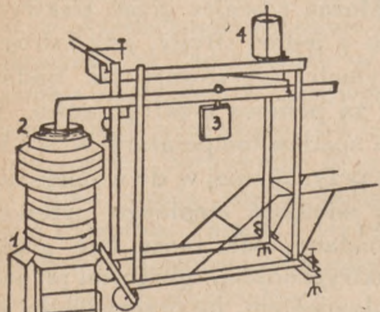
[1]) H. Hirsch; „Der Silikastein beim Druckerweichungs und Ausdehnungversuch" „Werkstoffausschuss-Berichte" 1920 nr 93.

jego stronie znajduje się wodny lub powierzny kalorymetr.

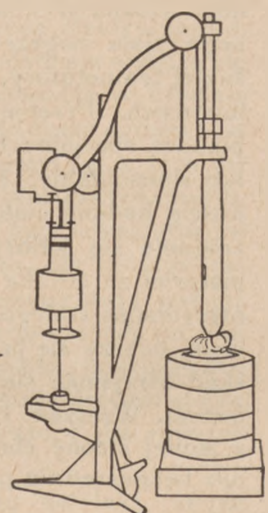
Dla sądzenia o własnościach ogniotrwałych materiałów pieców czy palenisk bardzo ważne znaczenie ma zachowanie się ich w wysokich temperaturach podczas obciążenia, które składa się z własnego ciężaru i ciężaru urządzenia. Na ogół wytrzymałość cegieł z tych materiałów zmniejsza się wraz z podwyższaniem temperatury i po przekroczeniu pewnej granicy (w określonym interwale temperatur) padają one razem.

Na zmiękczenie materiałów wpływają dwa czynniki: wysokość temperatury i czas jej działania. Muszą one być dostosowane do określonego badania.

Badanie materiałów ogniotrwałych na zmiękczenie odbywa się różnie. Rys. 2 przedstawia



Rys. 2. 1. piec węglogrysikowy, 2. naciskacz, 3. waga, 4. bęben rejestrujący.



Rys. 3.

przyrząd Stegera[1]) do badania zmiękczenia pod ciśnieniem, stosowany w Niemczech przez Laboratorium Badania Glin, a rys. 3 przyrząd dla mierzenia zmiękczeń pod ciśnieniem. Badane ciało nagrzewa się w piecu i jednocześnie obciąża, przy czym oznacza się temperaturę osiadania tego ciała za pomocą optycznych lub graficznych przyrządów (Tab. 2 zawiera niektóre dane).

Ogniotrwałe materiały dla kopulaka winny wykazać odporność na zmiany temperatur, jakie mają tu miejsce wobec przerywanego biegu kopulaka. Tym to zmianom temperatur muszą się przeciwstawić ogniotrwałe odlewnicze materiały. Szczególnie niebezpieczne są tu rysy w wyprawie pieca, które pozwalają na dalsze atakowanie ogniotrwałej masy.

Odporność na zmianę temperatur bada się w ten sposób, że cegły całkowicie lub częściowo ogrzane zanurza się raptownie w zimnej wodzie lub omywa zimnym powietrzem. Miarą odporności na zmiany temperatury będzie ilość takich „hartowań", potrzebnych do zupełnego rozkruszenia cegły, lub strata na wadze przy oddzielnych hartowaniach. O tej własności ogniotrwałych materiałów wnioskuje się również bezpośrednio z pomiarów rozszerzalności cieplnej, elastyczności itp. Tabela 6 dowodzi iż cegły magnezytowe i krzemowe są szczególnie wrażliwe na zmiany temperatur. Steger stwierdził, że najmniej odporne były cegły, zawierające dużo plastycznej gliny z małą porowatością i małym ziarnem budowy wewnętrznej.

Tabela 8.

Wytrzymałość na ciśnienie kg/cm².

Temperatury	20^0	200^0	1000^0	1300^0	1500^0
Topiony kwarc .	2550	1040	780	1670	100
Cegła krzemowa	240	125	185	1600	100
„ „	180	90	80	60	40
Boxyt	395	290	715	55	20
Glina szamotowa	920	555	575	360	65
Magnezyt Eube .	450	295	190	155	30
„ Styrii .	260	265	230	110	5
Jeżeli prażyć boxyt przy 1500° to przy 1200—1300 wytrzymuje 2x > ciśnienia niż prażony przy 1300° (Lechatelicz, Bodin).					

Badania ogniotrwałych materiałów w wysokich temperaturach.

W związku z tym badaniem należy zauważyć, że zwykłe ceramiczne masy nadają się do użytku do temperatury 1 700° C. O punkcie topliwości w ścisłym tego słowa znaczeniu mowy tu być nie może, lecz tylko o zmiękczeniu i interwale topliwości, który występuje u różnych materiałów przy różnych temperaturach, stosownie do czego prowadzi się badania. Określa się, przy jakim stożku Segera następuje przegięcie uformowanego z badanej masy stożka. Musimy przy tym pamiętać, że stożek Segera nie wskazuje określonej temperatury, lecz tylko interwał zmiękczenia, który zależy znowu od atmosfery pieca i różnych w nim szybkości grzań w czasie. Przeto przy stożkach Segera podaje się zwykle czas wytrzymania w minutach: od 2—4° na minutę.

Materiał uznaje się za ogniotrwały tylko wtedy, gdy wytrzymuje stożek nr 26 (SK 26 = 1 580° C). Tabela 2 zawiera topliwości niektórych materiałów wg stożków Segera i temperatur.

Odporność na żużel i pył można rozpatrywać pod względem fizycznym i chemicznym. Do pierw-

[1]) W. Steger „Eine neue Vorrichtung zur Bestimmung der Erweichungs temperatur von feuerfesten Materialen unter Belastung" „Berichte d. D. Keramisch. Gesel." 1922, str. 1—4.

szego zaliczamy przenikanie żużla do wnętrza materiału wskutek jego porowatości, do drugiego tworzenie się łatwo topliwych związków między cegłą, a żużlem lub pyłem. Wpływ chemiczny usuwa się doborem ogniotrwałych materiałów: przy czynnikach zasadowych dobiera się zasadowy, przy kwaśnych kwaśny, przy neutralnych neutralny materiał cegieł.

Badanie działania żużli i pyłu na ogniotrwałe materiały odbywa się różnie. Można np. umieścić żużel na powierzchni lub w zagłębieniu cegły i następnie wszystko nagrzać do wymaganej postępowaniem temperatury, można również zanurzać badany materiał do płynnego żużla, pyłem kopulakowym można uderzać o badany materiał przy pomocy palnika, wreszcie można mieszać razem ogniotrwały materiał, żużel i pył, formować z tego stożki i poddać wpływowi wysokich temperatur [1]).

Z całym naciskiem musimy zaznaczyć, że cegły kopulaka i pieców muszą być możliwie gładkie, ścisłe, o małej porowatości, oraz posiadać prawidłową formę. Ostatnie wymaganie gwarantuje małe szwy, osłabiające atakowanie przez żużel i pył, zwłaszcza gdy zaprawa nie była należyta (wogóle musi ona odpowiadać składowi cegieł), lub też cegły były źle ułożone.

Tabela 9.

Działanie gazów na ogniotrwałe materiały			
Materiał	SO_2%	CO_2%	Cl_2%
Cegła magnezytowa .	+30	—12	—100
„ chromowa . .	+7	—31	—100
„ szamotowa . .	0	—6	—5
Glina i mało żelaza .	—27	—31	—24
Glina i dużo żelaza .	—16	—29	—20
Cegła krzemowa . .	—18	—35	—18

Gazy atakują ogniotrwały materiał szczególnie przy podwyższonej temperaturze, co można zbadać w laboratorium. Tabela 9. (Phelpsa) [2]) wykazuje zmniejszenie wytrzymałości (na łamanie) po 72 godzinnym działaniu gazów. Widzimy, że chlor działa szczególnie szkodliwie na cegły magnezytowe i chromowe, co jest zupełnie zrozumiałe ze względu na duże powinowactwo chemiczne tego gazu (jako kwasowego) z zasadami. Zmiana chemicznego składu gazu (utleniającego lub odtleniającego) oddziaływa również na ogniotwałe materiały i wybór ich pod tym względem odbywa się na tych samych zasadach, które były omówione wyżej przy działaniu żużla i pyłu. Musimy tu zwrócić uwagę, iż tabela 9 nie omawia dodawania do wapniaka fluorytu, zawierającego fluor, a byłoby ciekawe rozpatrzenie wpływu tego dodatku, o czym są sprzeczne dane.

Wymagane własności cegieł ogniotrwałych dla pieców metalurgicznych czasami stoją w sprzeczności ze sobą np. odporność na zmiany temperatury nie wymaga małej porowatości, gdy tymczasem przeciw przenikaniu żużla musimy się bronić dużą ścisłością cegły. Zjawiska te wymagają kompromisów lub też przyrządzania specjalnej masy, którąby odpowiadała wymaganiom.

Musimy też wspomnieć o ciekawym zjawisku, mianowicie o „skórce“ ochronnej, która się zjawia przy wypalaniu w wysokich temperaturach na powierzchni cegieł, a która opiera się silnie działaniu żużla, pyłu, gazów itd., ratując cegły od szybkiego zużycia. Badanie tej cienkiej warstwy jest nader trudne.

Dla pieców innych, nie odlewniczych można uzyskać ogniotrwałe materiały o jeszcze wyższej ogniotrwałości, dodając składników o wysokiej topliwości: tlenków, karbidków, nitratów itp., o czym pisze W. M. Cohn w swojej pracy „Über die Durchführung von Untersuchungen im Gebiete hoher Temperaturen“ (I, str. 367—371, II, 599—602, 623—630).

Wybierając ogniotrwałe materiały dla kopulaków zwracać musimy baczną uwagę na zachowanie się ich w zwykłej temperaturze, przy nagrzewaniu i chłodzeniu w temperaturach wysokich. Na różnej wysokości kopulaka wymagania od tych materiałów są różne. Cegła cierpi najwięcej w pasie ponad dyszami, gdzie temperatura jest najwyższa, działanie zaś żużla, pyłu itd. jest najenergiczniejsze. Wyżej działa głównie tarcie ładowanych naboi i gazy.

Ponieważ zwykle kopulaki pracują z przerwami, cegły ich muszą odpowiadać warunkom wysokiej wytrzymałości na wahania temperatur, co występuje szczególnie silnie przed wydmuchem kopulaka, kiedy w strefie topnienia panuje temperatura wysoka, w górze zaś niska, gdyż wsady już nie następują. Dolną część szybu kopulaka szczególnie ponad dyszami, obmurowuje się wysokowartościowymi kwarcoszamotowymi cegłami (lub kamieniem kwarcowym) o składzie:

---

[1]) W. M. Cohn „Apparative Anordnungen zur Prüfung f. f. Mater. auf Widerstand gegen Schlakenangriff“, „Chemische Fabrik“ 1929, str. 75—77, 88—89. Y. Robitschek „Studien über d. Einwirkung von Braunkohlenaschen auf d. f. f. Material. für Kesselfeuerungen“, „Sprech-Sall“ — Beihefte 1928, nr 6—8.

C. E. Grigsby: „Effect of typical slag on fire brick, with a method of determination correleted to service „Journ. of the Amer. Ceram Soc.“ 1929, str. 241.

[2]) S. M. Phelps „Studies of the effeckt of chlorin etc. upon various refractories“, „Rock produckts“ 1927, str. 67, „Americ. Refractor. Inst. Bull“ 1927 nr 9.

75% SiO_2, 21,5% Al_2O_3, 1,3% Fe_2O_3, 0,4% CaO, 0,45% MgO.

W górnych zaś strefach wystarczą tańsze cegły szamotowe, dobrej wytrzymałości i odporności na zmianę temperatury i na działanie gazów, poniżej wsadowego otworu należy wmurować „cegły żeliwne".

Szwy między cegłami szybu muszą być jak najmniejsze, aby nie dawać powodu do atakowania wnętrza cegły przez żużel i gazy. Z tego względu cegły muszą być dobrane do każdego pasa kopulaka, by było jak najmniej rąbania ich, a więc zdzierania warstwy ochronnej, co pozwoli na ekonomiczne wyzyskanie szybu kopulaka.

Normalizację wymiarów cegiel szybu kopulaka ustalili niemieccy odlewnicy. Wysokość cegły określona jest na 25 cm. Za zaprawę do cegieł służy mieszanina: $^1/_3$ mąki szamotowej, z dodatkiem ogniotrwałej gliny i $^2/_3$ dobrego ostrego piasku. Długotrwałość szybu zależy od gliny, w żadnym wypadku nie wolno domieszać ziemi formierskiej lub bylejakiej gliny czy marglu, stosować tu trzeba tylko ogniotrwałą glinę z punktem topliwości przynajmniej takim, jaki mają cegły szybu.

Ekonomicznie jest stosować cegły wysokowartościowe tylko wewnątrz szybu kopulaka, warstwa zaś zewnętrzna może być z tańszej cegły tylko o odpowiedniej rozszerzalności. Grubość ścian szybu nie powinna być nadmierna, gdyż w przeciwnym razie tamuje się odprowadzanie odeń ciepła i rujnuje cegły przedwcześnie.

Dla napraw trzeba stosować również materiał pierwszorzędny, glina powinna dawać przy wysychaniu jak najmniejszy skurcz (badanie glin!) rozszerzalność jej ma być taka sama, jak całego muru, przylepność zaś do ostatniego jak najlepsza. Dla dużej naprawy zaleca się stosowanie ogniotrwałych cegieł-płyt.

Do kopulaków używa się często kamienia kwarcytowego żużlo i pyłoodpornego, posiadającego małą porowatość i dużą wytrzymałość na ciśnienie i zmiękczenie. Do ujemnych cech jego należy wzrost ziaren kwarcu, wywołany zmianą form krystalicznych SiO_2 (tabela 5 i 6).

Cegły mogą być zastąpione przez ogniotrwałą masę, ubijaną między szablonami, która bywa naturalna lub sztuczna. Do pierwszej należy masa kwarcowa, piaski gliniaste (SiO_2 z Al_2O_3), do drugiej kwarcytowy gruz i ogniotrwałe gliny. Masa wymaga bardzo dobrego wymieszania i starannego ubicia. Trzeba jej dać wyschnąć należycie i początkowo powoli a równomiernie ogrzewać, by uniknąć pęknięć. Stosując masę naturalną trzeba mieć na widoku to, by jej prażenie dało powierzchnię możliwie gładką, emaliowaną (zglazurowaną) C. Presswood[1]) radzi wyczekać, póki szyb dobrze nie wyschnie, potem dopiero zacząć bardzo powolne ogrzewanie, stopniowo doprowadzając go do temperatury biegu kopulaka. To samo dotyczy suszenia kadzi itd.

Ładując kopulak uważać należy, by grubsze kawały trafiały na środek żeliwiaka, mniejsze zaś w pobliżu ścian. Dzięki temu cegły nie stykają się bezpośrednio z żużlem, a poza tym

Tabela 10.

Porównanie wyprawy kopulaka z cegieł ogniotrwałych i masy do ubijania.

Masa ogniotrwała	Cegły ogniotrwałe
1. Wymagane jest bardzo staranne suszenie.	Suszenie i skurcz nie wykazują wielkich trudności.
2. Masa kurczy się przy nagrzewaniu.	Początkowe nagrzawanie nie powinno wywoływać zmian objętości.
3. Masa częściowo tylko wypala się dobrze, reszta słabo, wykazując niedużą wytrzymałość.	Cegły są nawskróś twarde, dobrze wytrzymując tak ciężar własny jak i ciężar konstr.
4. Szwów nie ma, rośnie stąd niebezpieczeństwo.	Szwy cegieł łatwe są do atakowania.
5. Masę mogą ubijać robotnicy niekwalifikowani.	Do murowania pieca potrzebni są robotnicy kwalifikowani.
6. Naprawę pieca można wykonać z tych samych materiałów, z których ubito ścianę kopulaka.	Wykonanie naprawy jest trudne i powoduje postój pieca.
7. Pierwotne nabicie masą jest tańsze od cegły.	Wymagane są drogie, wysokowartościowe cegły, ścisłej formy i wymiarów.

[1]) C. Presswood: „Refraktories for patching and monolithic construktions", Britisch Clayworker 1928, str. 224—225 „Refraktories Journ." 1928, str. 874—876, „Journ of Amer. Ceram. Soc." 1928, str. 834.

sposób ten chroni przed mechanicznym ranieniem i utrudnia dostęp gazów do ścian.

Wnioski. Z powyższego widzimy, że ceramika daje nam obecnie możność produkowania należytych ogniotrwałych materiałów, lecz zaznaczyć trzeba, że wszelkie ogniotrwałe tworzywa (gliny, kwarcyty, piaski) przed zastosowaniem muszą być zbadane pod względem chemicznym, krystalograficznym i fizycznym, gdyż w przeciwnym razie mogą nas spotkać niespodzianki, przekrystalizacja ziaren, pojawienie się specjalnych tlenków, rozrywanie gliny przez wodę konstytucyjną (krystalizacyjną) itp.

W Polsce mamy jeszcze dużo do zrobienia pod tym względem, kaoliny nasze nie są należycie zbadane (na wschodnich kresach, gdzie winna kwitnąć ceramika, zwiększając nasze bogactwo narodowe), nie wiemy też dokładnie, gdzie i jakie mamy materiały do wyrobu ogniotrwałych mas. Czekamy tu pomocy od ofiarnej pracy polskich geologów, którzy wspólnie z hutnikami metalurgami mogą opracować mapy rozmieszczenia powyższych tworzyw.

Wytwarzane obecnie materiały ogniotrwałe nie zawsze odpowiadają jednocześnie wszystkim stawianym wymaganiom, tymbardziej jest więc konieczne wzajemne porozumienie się producentów tych materiałów z hutnikami, którzy w każdym wypadku muszą zupełnie jasno nazwać cel, jakiemu ma służyć cegła i w jakich warunkach odbywa się jej praca. Ta współpraca umożliwi powstanie odpowiedniej kultury technicznej, o którą niestety w Polsce musimy walczyć wszędzie z tym większą trudnością, że nie jesteśmy często gospodarzami polskich naturalnych bogactw i ich przerobu.

JAN WACŁAW HOLEWIŃSKI
Inż. górn.

Destylacja metylująca węgli brunatnych i torfów

system Michot-Dupont jako źródło benzyn lotniczych, środków wybuchowych oraz kwasu siarkowego

(Odczyt wygłoszony dnia 4 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Wstęp.

Związki aromatyczne są bardzo ważnym produktem wyjściowym do wyrobu środków wybuchowych, rozpuszczalników, barwników, środków leczniczych oraz, od bardzo niedawna, benzyny lotniczej o liczbie oktanowej zbliżonej do 100, a nawet wyższej. Produkcja ich przez destylację węgla kamiennego ograniczona jest zapotrzebowaniem koksu, a więc od stopnia zatrudnienia wielkich pieców.

Maksymalna możliwość produkcji surowego benzolu w Polsce obliczana jest na 37 000 ton i prawdopodobnie już w roku bieżącym będziemy bliscy tej górnej granicy. Przekroczenie jej wymagałoby budowy nowych koksowni, kosztem ok. 270 zł na każdą tonę rocznej produkcji koksu. Oprócz tego wszystkie kopalnie dające koksujący węgiel oraz wszystkie koksownie znajdują się w promieniu obstrzału artylerii niemieckiej.

Dlatego też niesłychanie ważną rzeczą jest znalezienie metody produkcji aromatów z innych surowców niż węgiel kamienny.

Bardzo obiecująca metoda katalizy gazów, pochodzących z rozkładowej destylacji ropy naftowej, nie ma dla Polski praktycznego znaczenia wobec stale malejącej produkcji ropy naftowej i konieczności przeróbki jej w sposób zachowawczy, dla otrzymania nafty świetlnej, olejów pędnych i smarów, stanowiących gros naszego zapotrzebowania.

W tych warunkach metoda Michot-Dupont, produkująca znaczne ilości aromatów z węgla brunatnego lub torfu przedstawia się dla nas bardzo pociągająco. Z tego względu podaję obszerny opis, oparty na materiale łaskawie dostarczonym przez p. Michot-Dupont i prof. P. Pascala, z którego wyciągi były drukowane w „La Technique Moderne" r. 1936, oraz w „Bull. de la S-té d'Encouragement de IV Industrie Nationale" lipiec 1937 r. Metoda była opracowana w skali laboratoryjnej w latach 1930—1935, w skali półprzemysłowej od 1935, a wkrótce ma być puszczona w ruch instalacja w skali przemysłowej.

Destylacja metylująca węgli brunatnych i torfów.

Paliwa powyższe nastręczały dotąd duże trudności przy destylacji. Wydajność produktów płynnych była nieregularna i stosunkowo mała, a przy tym zawierały one bardzo znaczną ilość związków fenolowych i siarkowych, co obniżało wartość handlową.

Fenole i inne związki kwaśne nadgryzają

silnie aparaturę zarówno samej destylacji jak i rafinacji [1]).

Obecność ich w paliwach płynnych zmniejsza wartość opałową i podnosi znacznie temperaturę zapłonu. Związki ich, szczególnie polifenole i aminofenole zwiększają skłonność do tworzenia żywic a nawet oksydacji. Usuwanie ich, badane przez Waltera i Bielenberga [2]) jest trudne i kosztowne, gdyż przeważnie nie można ich użytkować w tej formie, w jakiej się je otrzymuje z rozpuszczalników i reaktywów.

Paliwa te zawierają często związki siarki o odrażającej woni, a czasami silnie nadgryzają metale. W nadmiarze nadają gazom spalinowym charakter kwaśny, szkodliwy dla silników i aparatury.

Zawartość związków lekkich w smole jest bardzo mała. Ciężkie, bogate w składniki utlenione, nie dają się krakować zwykłymi metodami, ze względu na wielkie różnice temperatur końcowej destylacji różnorodnych elementów (związki alifatyczne, aromatyczne, fenole i żywice [3]).

Frakcje te nie nadają się do uwodornienia, gdyż usuwanie tlenu wymaga dużego wydatku wodoru i dość wysokich ciśnień [4]).

Czasami spotyka się pogląd, że smoła z destylacji w niskich temperaturach nadaje się jedynie do wyrobu oleju kreozotowego do konserwacji drzewa [5]).

W wypadku węgla brunatnego za cel uważa się często produkcję półkoksu, a nie spalenie na rusztach kotłowni lecz i tu napotyka się na trudności skutkiem tworzenia żużla z popiołu.

Tylko Niemcy, posiadając złoża węgla brunatnego odrębnego gatunku, zawierającego mało wilgoci i siarki, wyrabiają z niego brykiety. Przeróbka na paliwa płynne przez uwodornienie jest kosztowna i trudna z powodu konieczności użycia wysokich temperatur i ciśnień.

Nowa metoda przeróbki.

Metoda „metylacji" rozwiązuje sprawę zużytkowania węgla brunatnego przetwarzając fenole na węglowodory aromatyczne, podnosząc wydajność smoły, zwiększając znacznie zawartość benzyn i pozwalając na krakowanie zwykłe lub ekonomicznie uzasadnione uwodornienie frakcji ciężkich, pozbawionych prawie zupełnie związków utlenionych.

Przy tym własności gazu i koksu pozostają niezmienione, aparatura jest prosta, bez katalizy, przez zastosowanie destylacji w niskich temperaturach, wypróbowanej praktycznie. Dodawane reaktywy należą do niedrogich.

Usunięcie siarki.

Metylacja wiąże siarkę bardzo energicznie i sprawia, że przechodzi ona do gazów w formie siarkowodoru łatwego do odzyskania. Na tonę surowego węgla brunatnego otrzymuje się od 10 do 20 kg siarki, co odpowiada produkcji 30 do 60 kg kwasu siarkowego.

Przeróbka węgla brunatnego przez metylację daje możność wielu krajom uwolnienia się od dowozu pirytów, gdyż można liczyć na jednoczesną produkcję benzyn i kwasu siarkowego w ilościach zbliżonych.

Przywóz pirytów przez Gdańsk do Polski wynosił w r. 1935 — 68 515, a w r. 1936 — 71 462 tony.

Przywóz siarki przez Gdynię wyniósł w r. 1935 — 4 544, w r. 1936 — 4 602 tony, a pirytów 19 166 i 14 673 tony.

Ilość ta odpowiada 30 000 ton siarki. Ze względu na wyczerpywanie się naszych złóż blendy cynkowej odzyskiwanie siarki przy destylacji węgla brunatnego zasługuje na uwagę. Produkcja kwasu siarkowego w Polsce w roku 1929 wynosząca 373 000 ton 50° Bé odpowiadała 75 500 ton siarki, w r. 1935 wynosiła 179 000 ton, co odpowiada 41 000 ton siarki.

Ponieważ ilość siarki uzyskanej przy destylacji 100 000 ton węgla brunatnego wyniosłaby od 1 000 do 2 000 ton nie ma obawy co do trudności w umieszczeniu jej na rynku.

Praktyczne znaczenie metody.

Może ona mieć olbrzymie znaczenie dla krajów nie posiadających złóż naftowych lub też zagrożonych jak Polska ich wyczerpaniem. Destylacja węgla brunatnego i torfu odbija się nie tylko na bilansie handlowym lecz także na zdolności do obrony.

Związki aromatyczne, otrzymane przez p. Michot-Dupont, a przynajmniej ich lekkie frakcje, budzą znaczne zainteresowanie, gdyż benzen jest podstawą fabrykacji melinitu, toluen daje przez nitrację trotyl (trójnitrotoluol) a metaksylen — ksylit, wszystkie używane jako środki wybuchowe druzgocące.

Jeżeli chodzi o silniki spalinowe, to okazuje się, że z ropy naftowej bardzo trudno jest otrzy-

[1]) Rhoder, Kindal i Hendrich. Ind. and. Eng. Chem. t. XXVI, 1934, str. 533.

[2]) Walter i Bielenberg. Braunkohlenarchiv, t. IX, str. 64. Seidenschnur i Witt. Ibit. t. XII, str. 1. Gieseler Braunkohle, t. XXXI, 1932, str. 781.

[3]) Saint-Claire Deville. Ann. Off. Nat. Comb. Liq. t. VI, 1931, str. 189. Kohlhard. Öl und Kohle, t. II, 1935, str. 80,. Fischer. Petrol. Times t. XXXVII, str. 255, r. 1932.

[4]) Naphtali. Brenstoff Chemie, t. XVI, nr 4, r. 1935.

[5]) Soule. The Power, t. LXVI, 1927, str. 222. Goffin. Gas Age Record 6/VIII, 1921.

mać benzynę dostatecznie odporną na detonację — co jest zasadniczym warunkiem zarówno postępu w budowie, jak i zmniejszenia spożycia paliwa przez nowoczesne silniki o coraz wyższym sprężeniu. Jako środek zaradczy stosuje się mieszanki z produktami destylacji rozkładowej ropy, benzolem, dodatek czteroetylku ołowiu itp. Jednym z rozwiązań jest mieszanka spirytusowa, opierająca się jednakże pośrednio o węgiel, gdyż do wytworzenia litra spirytusu trzeba ok. 1 kg węgla. Związki aromatyczne, same lub z alkoholem dają inne rozwiązanie, o tyle lepsze, że nie wymagające dopłaty ze strony monopolu spirytusowego. Ciepło parowania takiego paliwa jest takie same co benzyny naftowej, otrzymuje się regularne krzywe parowania bez detonacji i można podnieść stosunek sprężenia silnika.

Dodatek do mieszanki alkohol - benzyna związków aromatycznych w ilości aż do 30% zwiększa moc silnika i pozwala na dużą oszczędność przez użycie mniejszej dyszy [1]).

Benzyny lotnicze uzyskują bardzo cenny toluen, który zamarza dopiero w — 90° C i mający, według badań General Motors Co. dwa razy większą wartość przeciwstukową niż benzen [2]).

Związki aromatyczne są doskonałymi stabilizatorami mieszanek alkoholowych przeciw oddzielaniu się fazy wodnej, co pozwoliłoby na użycie surówki zamiast kosztownego alkoholu bezwodnego.

System Michot-Dupont odznacza się właśnie obfitością związków aromatycznych zamiast fenoli. Co do zapasów surowca, to według p. K. Barona przewodniczącego komisji kopalń Izby Deputowanych, Francja posiada ok. dziesięciu miliardów ton węgli brunatnych.

Dla Polski przybliżona ocena z r. 1932 podaje zasoby węgla brunatnego Poznańskiego, Pomorza i Kujaw na pięć miliardów ton.

Metylacja odpowiada więc całkowicie potrzebom techniki i spożycia zarówno gospodarki pokojowej jak i wojennej, przez produkcję podstawowych surowców do fabrykacji środków wybuchowych i paliwa płynnego najwyższej klasy.

Metoda Michot - Dupont.

Reaktywy. Do surowca, po przejściu przez łamacz, dodaje się jednostajnie octanu wapnia, o ile trzeba, rozpuszczonego w odpowiedniej ilości wody. Przeważnie bierze się 2% soli bezwodnej $(CH_3COO)_2$ Ca, pod warunkiem dodania aktywatora, (opiłki żelazne lub żeliwne albo tlenek żelaza), oraz nadania środowisku odczynu wyraźnie zasadowego przez dodatek sody. Dozowanie stosuje się indywidualnie, zależnie od rodzaju surowca.

Aparatura. P. Michot-Dupont prowadził pierwsze próby z ładunkami 2 do 8 kg podwyższając temperaturę do maksimum w kolbie żeliwnej o okrągłym dnie i wieku w kształcie uciętego stożka, doprowadzając jednocześnie parę. Następnie sprawdzono wyniki w aparacie półprzemysłowym, przerabiającym do 200 kg w kształcie pochyłej retorty z żeliwa. Dzięki zniknięciu fenoli nadgryzanie okazało się znikomym, wbrew horoskopowi opartym na wynikach innych systemów, gdzie były obecne fenole i krezole.

Kondensacja odbywa się częściowo na gorąco, przez rozprężenie, a częściowo w chłodnicy z rur żelaznych, ochładzanych do 15°. W końcu myje się gazy wodą i ciężkimi olejami.

Prowadzenie ogrzewania kontrolowane pyrometrem, jednakowo we wszystkich operacjach, temperatura końcowa w środku masy około 450—500°.

Próby półprzemysłowe prowadzone były w piecu pionowym, obrotowym, ciągłym. Proces odbywał się bez trudności. Usunięcie fenoli było równie dobre, a wydajność równorzędna z otrzymaną w prókach laboratoryjnych, nieciągłych. Miano już wyraźnie wrażenie, że piec ciągły dałby w ruchu przedłużonym wyniki jeszcze lepsze niż retorty poziome periodyczne.

Wynalazca ma obecnie w ruchu we Francji próbny piec poziomy ciągły z cyrkulacją mechaniczną, o pojemności trzech ton na 24 g, posiadający zaletę usuwania produktów zgazowanych przed destrukcją pyrogenezy, wywołanej w innych systemach przez zetknięcie z przegrzanymi ściankami.

Surowce zbadane.

Zbadano już w głównych liniach destylację metylacyjną zwyż 30 surowców, węgli brunatnych, torfów, łupków bitumicznych, różnego gatunku i pochodzenia. Niektóre z nich, jak węgiel brunatny z departamentu Gard o wielkiej zawartości popiołu drugorzędnego gatunku, równie jak węgiel brunatny włoski, o strukturze drewna, niechłonący wody, wybrano specjalnie ażeby mieć do czynienia z największymi trudnościami.

Węgiel brunatny.

Skład jego zmienia się znacznie wraz ze złożem. Dotychczas destylacja starymi sposobami pozwalała otrzymać z tony brutto 150 do 300 m³ gazu dość bogatego w siarkowodór i bardzo zmienną ilość smoły. Nierzadko w smołach boga-

[1]) Formanek. Automob. Techn. Ztg. 13/VIII 1935 str. 409.

[2]) Ind. and Eng. Chem. t. XXVI, 1934, str. 475.

tych w związki siarki spotykało się 25—50% produktów fenolowych, dających się ekstrahować ługiem sodowym, reszta składała się zwykle z serii alifatycznej i drobnej ilości aromatów [1]).

Frakcje ciężkie zawierały pomiędzy innymi kwasy toluylowe i ksylylowe [2]) oraz żywice słabo kwaśne [3]).

Zawartość siarki dochodzi często do 6% w najróżnorodniejszych formach, czasami dość silnie żrących.

Wszystkie węgle brunatne, a to typu zmineralizowanego, strukturze drzewiastej lub humusowe nadają się do metylacji, nawet przy wysokiej zawartości wody, której może być od 14 do 50% w pierwszych, od 20 do 60% w drugich, a może ona dojść do 75% w ostatnich.

Uprzednie suszenie rzadko jest pożyteczne dla węgli brunatnych zmineralizowanych, gdyż towarzyszy mu zwykle silne utlenienie. Były wypadki, że węgiel brunatny, po wystawieniu w ciągu kilkunastu dni na działanie powietrza, dawał smołę w której zawartość fenoli wynosiła od 25 do 60%.

Suszenie wraz z rozdrabnianiem zaleca się w wypadku węgli o strukturze drewna, nieprzenikliwych dla wody.

Węgiel brunatny humusowy daje często tak małe wydatki smoły, że destylacja niektórych gatunków może nie mieć praktycznego znaczenia

Torf.

Po doprowadzeniu zawartości wody do możliwego poziomu, torf dawał przy dawnych metodach destylacji produkty analogiczne do otrzymywanych z węgla brunatnago, a ponadto znaczną ilość kwasu octowego, który nie działał jako czynnik metylacyjny ze względu na odczyn kwaśny środowiska i przedwczesny charakter wydzielania podczas wzrostu temperatury.

Ilość otrzymanej smoły jest mniejsza, a udział fenoli, krezoli itp. nie niższy niż przy destylacji węgla brunatnego. Smoła bezwodna jest często ciałem stałym w temperaturze pokojowej, koloru czarnego i ma ostry zapach spalenizny [4]).

Wysuszony torf nadaje się równie dobrze jak węgiel brunatny do metylacji w środowisku zasadowym. Konstatuje się również zniknięcie fenoli, wzrost wydajności i płynności smoły.

[1]) Levi. Studii e richerchi sui combustibili, t. II, str. 289. Gentry. Technology of low temperature carbonization. 1929. Hessert. Z. ang. Chem., t. XLIII, str. 771. 1930. (Schulc — i Mengde Ibid., t. XLIII, str. 277. 1929.

[2]) Braun Öl und kohle, t. II, str. 566. 1934 r.

[3]) G. T. Morgan. J. S. Ch. Ind., t. LI, str. 671. 1932 r.

[4]) Kelleler i Hoffmann. Brennstoff Chemie, t. XIII. str. 401, 1932 r.

Wyniki doświadczeń kontrolnych.

A) Węgiel brunatny.

Paliwo to badano najbardziej szczegółowo. Wyniki odznaczały się godną uwagi stałością, która była podstawą do oceny samej metody.

Najbardziej charakterystycznymi punktami było zniknięcie związków fenolowych i to wzdłuż całej krzywej rektyfikacji.

W stosunku do wyników destylacji zwykłej proporcja ich spada do jednej szóstej przy użyciu samego octanu wapnia, a do jednej piętnastej kiedy sól ta jest jeszcze aktywowana żelazem; mały nadmiar sody prowadzi prawie zawsze do całkowitego usunięcia nawet śladów fenoli. A jednak jednocześnie wzrasta waga ogólna produktów destylacji, dzięki mechanizmowi opisanemu poniżej.

Fenole, krezole, ksylenole itp. zostają zastąpione całą gamą związków aromatycznych metylowanych, rozłożonych wzdłuż całej krzywej destylacji.

W tych warunkach węglowodory aromatyczne powstałe dzięki metodzie Michot-Dupont stanowią bardzo znaczną część wszystkich frakcji destylatu, zbliżającą się w benzynach do 100% i rzadko spadającą poniżej 70%. Skład smoły jest więc zupełnie odmienny niż ze zwykłej destylacji w niskich temperaturach.

Tabela 1 daje jako przykład całą analizę 0—180° przy stosowaniu metylacji, lub bez niej, dla węgla brunatnego różnego pochodzenia.

Tabela 1.

Analizy porównawcze frakcji smół otrzymanych z węgla brunatnego różnego pochodzenia.

Pochodzenie	Destylacja zw.				Metylacja			
	Fenole	Aromatyczne	Nasycone	Etylen	Fenole	Aromatyczne	Nasycone	Etylen.
Węgry	40,2	43	11 0	5,8	0,9	73,0	18,0	8,0
Hiszpania II . . .	35,5	21	23,5	20,0	0,3	64,0	27,5	8,2
Hiszpania III . . .	8,0	66	14,5	31,0	0,0	85,5	0	14,5
Hiszpania IV . . .	8,0	54	12,0	26,0	0,0	87,0	0	13,0
Włochy o strukturze drewna	63,0	6,0	6,0	25,0	0,0	90,0	0	10,0
Czechy	32,6	21,3	22,8	23,1	0,0	93,0	0	7,0

Tabela 2 pokazuje równoczesność spadku fenoli i wzrostu zawartości węglowodorów aromatycznych we frakcji 0—180°.

Bije w oczy ogromne znaczenie nowej metody destylacji, wykluczające wprost porównanie z mizerną wydajnością węglowodorów aromatycznych, którą daje koksowanie węgla kamiennego.

Tabela 2.
Wzrost węglowodorów aromatycznych kosztem fenoli.

Pochodzenie	Węglowodory aromatyczne		Fenole z „topping“	
	% bez reaktywu	% z reaktywem	% bez reaktywu	% z reaktywem
Francja d. Perigord	65	92	26	1
Hiszpania II . . .	24	62	40	0
Węgry	43	72	40	2
Czechy	21	80	40	4
Włochy, struktura drewna	6	90	63	6
Hiszpania III . . .	46	85	19	1

Metylacja daje również znaczny wzrost wydajności smoły, który równa się, a często przewyższa znacznie wagę octanu wapnia wprowadzonego do procesu. Stałość wzrostu wydajności zdaje się mieć dwie przyczyny:

a) doprowadzenie przez reaktyw elementów organicznych,

b) a przede wszystkim wzrost lotności olejów średnich, przetworzonych przez reaktyw na węglowodory lekkie, co ułatwia natychmiastowe usunięcie produktów destylacji i uniknięcie rozkładu ich wewnątrz masy złożonej z koksu.

Objaśnienie to jest poparte lekkim spadkiem wydajności gazu i koksu w porównaniu z dawnymi metodami, dalsze dowody będą podane niżej.

Godnym uwagi jest fakt, że frakcja smoły destylującej powyżej 290—300° C również wzrasta ilościowo, przekraczając czasami dwukrotnie wagę tejże frakcji, otrzymawanej przy destylacji zwykłej, bez reaktywu.

Wzrost produktów dających się destylować jest więc wynikiem zwiększenia ilości produktów czołowych oraz podniesienia się wagi produktów końcowych, podczas kiedy znaczenie frakcji średnich, przechodzących pomiądzy 180 i 250° zwykle spada. Tabela 3 wykazuje wyraźnie znaczny wzrost frakcji przechodzącej przed 180° przy stosowaniu destylacji z reaktywem.

Zapach i wygląd smoły zostają w metodzie metylacyjnej głęboko zmienione, dając większą łatwość przeróbki. Przy dawnych metodach smoła była często ciałem stałym w temperaturze pokojowej, obecnie, przy destylacji z octanem wapnia, ma konsystencję masła a staje się wyraźnie płynną, kiedy zwiększy się działanie reaktywu dodatkiem żelaza lub tlenku żelaza, oraz sody.

Po oddzieleniu produktów lekkich przez „Topping“ pozostaje gęsta smoła, składająca się prawie całkowicie z ciężkiego oleju gazowego, nadającego się doskonale do krakowania metodami, wypróbowanymi w przemyśle naftowym, a to w fazie gazowej. Przy destylacji zwykłej pozostałości „toppingu“ składały się z rodzaju paku, miękkiego, kwaśnego i trudnego do zbycia. Obecne produkty ciężkie można również uwodornić w korzystnych warunkach ekonomicznych, gdyż nie zawierają związków tlenowych, których usuwanie powoduje duży wydatek wodoru.

Jednocześnie z ulepszeniem frakcji lotnej spada w smole zawartość siarki dzięki obecności sody. Zapach staje się bardziej przyjemny, szczególnie w partiach lekkich (0°—200°), znaczna część siarki organicznej przechodzi w nieorganiczną. Zwykła płóczka z kwasem siarkowym, przy użyciu 3% tego środka, doprowadza zawartość siarki poniżej 1% za cenę minimalnej straty produktów oraz powoduje usunięcie zapachu i koloru pochodzącego od obecności związków pirydynowych i aminofenoli.

Koks, przy metodzie Michot-Dupont zawiera

Tabela 3.
Wzrost ilości produktów dających się destylować.

Pochodzenie	Frakcja 0—180°		Frakcja 180—250°		Frakcja 250 do końca	
	bez reakt.	z reakt.	bez reakt.	z reakt.	bez reakt.	z reakt.
	Wydajność w litrach z tony					
Dep. Perigord	7,00	29,40	9,70	11,63	19,70	72,25
„ Prowancja	5,22	20,83	9,57	17,17	44,21	56,70
„ Midi	7,14	30,04	27,30	17,00	65,50	50,50
Hiszpania I	3,55	32,00	15,65	16,42	27,50	39,60
Hiszpania II	3,63	40,04	11,96	28,16	29,00	28,00
Węgry	5 12	24,90	15,14	19,41	43,74	54,45
Czechy — żywiczny	5,54	31,80	17,91	10,40	36,55	29,50
Włochy — drzewiasty	2,00	19,32	19,00	13,87	22,00	30,19
Centralna Ameryka	4,28	13,40	10,26	25,90	18,48	38,50
Dep. Gard. półn.	6,54	21,32	9,54	31,00	55,90	41,90

naturalnie wapno i sodę, dodane jako reaktywy, w ilości ok. 3% wagi węgla brunatnego. Działanie ich znosi się wzajemnie, jeżeli chodzi o topliwość popiołu. Posiadają one zaletę ewentualnego wiązania części siarki w postaci siarczanu sodu, a zasady zostają usunięte przez wymywanie podczas gaszenia koksu. Jednocześnie ma miejsce hydroliza i rozpuszczenie siarczanów i siarczków grupy ziem alkalicznych.

Pozostaje samo wapno, przez co popiół staje się trudniej topliwym. Ciężar właściwy koksu jest dość znaczny.

Gaz z węgla brunatnego zostaje prawie jednakowy przy destylacji metylującej jak i zwykłej. Zawiera zawsze znaczną ilość gazów nieczynnych, na które metoda Michot-Dupont nie ma wpływu, składających się prawie wyłącznie z bezwodnika węglowego. Możnaby go usunąć przez wymywanie, lub na wirówce systemu Mazzy. W wypadku całkowitego usunięcia CO_2 wartość opałowa gazu wzrosłaby średnio do 3 000—4 000 kaloryj.

B) *Torfy.*

O torfach można powtórzyć prawie dokładnie to samo, co było powiedziane o węglu brunatnym: znaczny wzrost wydajności smoły, dochodzący czasami do podwojenia ilości kondensujących się produktów, większa płynność i stałość; usunięcie fenoli, przejście siarki do gazu lub zniknięcie związków trudnych do usunięcia.

Skład i zużytkowanie produktów metylacji.

Jak wynika z powyższych wyjaśnień metoda Michot-Dupont zmienia bardzo poważnie wydajność i rodzaj produktów destylacji. Ułatwia ona przeróbkę węgli brunatnych, które często nadgryzały metalowe części aparatury. Koszt metody zostaje z nadwyżką pokryty przez prawie całkowite odpadnięcie wydatków na oczyszczanie smoły, która stała się obojętną, przez wzrost wydajności smoły surowej oraz możliwość krakowania lub taniego uwodornienia frakcji ciężkich.

Należy jeszcze wyjaśnić jakość otrzymanych produktów, od której zależy ewentualna wartość sprzedażna; jaką będzie destylacja frakcyjna smoły, usunięcie bezwodnika z gazu, oraz brykietowanie koksu.

Smoła.

Uderzającym faktem jest nadzwyazajne bogactwo produktów metylacji w związki aromatyczne, dochodzące często do 80%, rozłożonych wzdłuż całej krzywej destylacji.

Jedną z głównych dziedzin badań przy wytwarzaniu paliwa płynnego jest poszukiwanie produktów przeciwstukowych wzdłuż całej krzywej ulatniania się paliwa w silniku (ksyleny, izopropylbenzeny lub trójmetylbenzeny, metylizopropylbenzeny lub cymeny).

Należy przypuszczać, że odkąd badania General Motors Co. wykazały, że „liczba anilinowa“ aromatów ciężkich (wielometylowych, etylowych i izopropylowych) jest bardzo znacznie wyższą od liczby toluenu, powinny one wzbudzić jeszcze większe zainteresowanie.

Frakcje lekkie mogą być użyte do wyrobu środków wybuchowych (melinitu, trójnitrotoluolu, ksylitu). Będzie na nie zapotrzebowanie również w przemyśle barwników syntetycznych, opartych na pochodnych benzenu — anilina — i toluenu — toluidyna, fuksyna.

Ksyleny mogą być sprzedawane jako rozpuszczalniki. Produkcja większych ilości związków aromatycznych ciężkich (trójmetylobenzenu cymenu) nadałaby nowy kierunek wielu gałęziom przemysłu chemicznego. Reszta, zmieszana z frakcjami średnimi, znajdzie zastosowanie jako „unifikator“ mieszanek i przeciwstukowy środek pędny.

Wszystkie produkty, otrzymane metodą Michot-Dupont, przy odpowiedniej przeróbce, odznaczają się wielką odpornością na utlenianie i tworzenie żywic. Zwykła destylacja frakcyjna i lekkie przemycie kwasem siarkowym wystarczają do otrzymania ich w stanie czystym.

Oleje mogą być użyte częściowo jako ciężkie środki przeciwstukowe, albo jako smary, lub też częściowo zamienione na produkty lżejsze przez krakowanie. Ze względu na zawartość pewnej ilości związków aromatycznych oleje te mogą być użyte jako paliwo wolnobieżnych silników wysokiego sprężenia. Można również wydobyć z nich parafinę, znajdującą się w nich w obfitości.

Można użyć rozmaitych sposobów do przetworzenia frakcji ciężkiej na składniki lżejsze.

Można przypuszczać, że kraking w fazie gazowej nadaje się do bezpośredniej przeróbki oleju gazowego i opałowego na benzynę z wydajnością conajmniej 50%.

Można zastosować uwodornienie smoły, ekonomiczne ze względu na zmniejszoną ilość produktów ciężkich oraz brak związków tlenowych.

Niedawno ogłoszone badania wykazały możliwość prowadzenia pod umiarkowanym ciśnieniem destylacji rozkładowej połączonej z uwodornieniem, które przetwarza związki aromatyczne wielopierścieniowe na pochodne zastępcze metylowe lub wielometylowe benzenu[1]).

Zastosowanie tej metody mogłoby dać zwiększenie wydajności lekkich środków pędnych przeciwstukowych oraz produktów nadających się do nitracji.

[1]) Shozo Yamaguchi. On the cracking of polycyclic compounds. Bull. of the chemical Society of Japan. Sierpień 1934 r.

Pak.

Pak może znaleźć wielorakie zastosowanie: przeważnie zawiera duże ilości parafiny, można go rozłożyć na „wosk węgla brunatnego“ wysoko ceniony i na pak suchy do fabrykacji lakierów, izolacji, papy smołowej i smoły drogowej [1]).

Koks.

Wartość koksu zależy całkowicie od złoża, a w każdym złożu jeszcze od pokładu, ze względu na zmienną ilość popiołu. Można jednak podać uwagi ogólne:

a) Wypróbowano doświadczalnie, w ruchu przemysłowym możność brykietowania z dodatkiem 6—10% smoły węglowej lub paku z ropy naftowej. Otrzymano brykiety twarde, nie rozpadające się w ogniu, nie dające wcale zapachu siarki, pozostawiające drobny popiół, prawie bezbarwny, nie dający żużla, trudnotopliwy.

b) Koks z węgla brunatnego może znaleźć wiele zastosowań lokalnych, można go spalać pod kotłami w formie pyłu, przerobić go na gaz ssany lub wodny, do produkcji wodoru lub kwasu węglowego, jako górniczy środek wybuchowy (system Weindla).

c) Można go zgazować i przerobić na benzynę systemem Fischera-Tropscha.

Gaz.

Po usunięciu CO_2 np. wirówką gazową i podniesieniu wartości opałowej do 4000 kalorii może znaleźć zastosowanie do ogrzewania retort, do silników gazowych, jako gaz miejski lub w piecach metalurgicznych.

Siarka.

Jednym z ważniejszych składników gazu jest siarkowodór, stanowiący często zwyż 4—5% objętości.

Znane sposoby przeróbki na siarkę pozwalają na przewidywanie otrzymania ponad 20 kg siarki z tony węgla brunatnego.

Można również przerobić siarkowodór na bezwodnik siarki SO_2 i przez katalityczne utlenienie na SO_3, dający kwas siarkowy i oleum.

Ilość kwasu stężonego w przybliżeniu równa się potrójnej wadze siarki. W ten sposób usuwa się konieczność dowozu pirytów.

Mechanizm systemu Michot-Dupont.

Trudno jest jeszcze podać teorię działania użytych reaktywów. Mogą one działać nie tylko na produkty pyrogenezy, składające się ze zwykłej smoły, ale także i to szczególnie, na składniki surowca, przed początkiem lub podczas destylacji.

Trzeba zwrócić uwagę na to, że wytworzenie związków metylowych zamiast fenoli ułatwia usunięcie węglowodorów i zmniejsza pyrogenezę, zmieniając przez to całą gamę otrzymywanych produktów.

Całkowite zbadanie możliwych reakcji zajęłoby bardzo wiele czasu, tym bardziej, że wiele z nich jest typu „reakcji łańcuchowych“.

Specjalne doświadczenia laboratoryjne pozwalają na podanie następującego toku reakcji, mających miejsce przy wysokich temperaturach w obecności soli kwasów tłuszczowych.

Trzeba wziąć pod uwagę, że rozgrzanie do czerwoności octanów w obecności pary wodnej daje złożoną mieszankę gazową o woni bardzo ostrej, skutkiem obecności ketenu $CH_2 = CO$, z którym zmieszany jest metan, a to:

$$2\,CH_3COOH \longrightarrow H_2CO_3 + CH_2 = CO + CH_4$$

$$H_2O + 2\,CH_3COOH \longrightarrow 2\,CH_4 + H_2CO_3 + CO_2$$

Keten rozkłada się zresztą na tlenek węgla i etylen za pośrednictwem nienasyconego rodnika CH_2 [1]).

Rodnik ten w stanie wolnym, o ile nie łączy się z samym sobą, aby dać etylen C_2H_4, może grać rolę ogniwa w łączeniu węglowodorów nienasyconych, dając produkty ciężkie.

Z drugiej strony Vavon wykazał, że fenole egzystują w równowadze ze swą formą tautomeryczną chinonową [2]).

Również Fischer i Elsner [3]) wykazali w hydrochinonie (di fenolu) istnienie dwóch form tautomerycznych.

Grupy ketonowe lub chinonowe (szereg homologiczny związków aromatycznych, gdzie dwa atomy wodoru zastąpiono dwoma atomami tlenu) chinon właściwy $C_6H_4O_2$ — oprócz tego naftochinon, antrachinon których pochodne są barwikami, dają z ketenami ogólnego typu $R_2C = CO$ betalaktony [4]).

Ostatnie rozkładają się łatwo na węglowodory ze stratą CO_2 [5]).

---

[1]) Wasserfuks. Braunkohle, t. XXXIV, 1935 r., str. 209. Petereit. Öl und Kohle, t. II, 1934 r., str. 357.

[1]) Staudinger. Die Ketene. Stutdgard, 1912 r., str. 45.

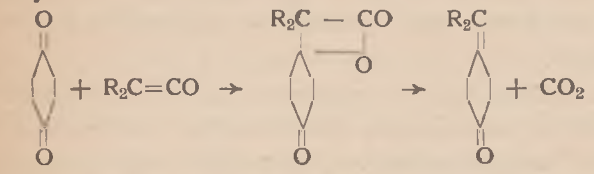
[2]) Vavon. C. R. Ac. Sc. Paris, t. CLXXII, 1921 r., str. 1231.

[3]) Fischer i Elsner. Ber. d. d. ch. G., t. LII, 1919 r., str. 2281.

[4]) Staudinger. Ber. d. ch. Ges., t. LXI, 1913 r., str. 1355. — Staudinger i Bereza. Ann. d. Ch., t. CCCLXXX, 1911 r., str. 244.

[5]) Einhorn. Ber. d. d. ch. Ges., t. XVI, 1883 r., str. 2211.

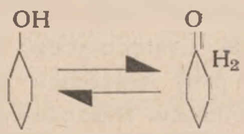
Staudinger i Kon zauważyli następujące reakcje chinonu:



Chinon beta-lakton hemichinon

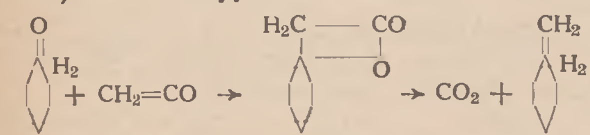
Jeżeli można zastosować te reakcje do wypadku tautomeru fenolu i zwykłego ketenu $CH_2 = CO$ powinniśmy otrzymać:

1) Tautomeryzację:



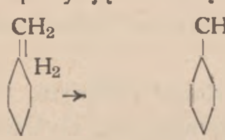
Fenol hemichinon

2) kondensację i rozkład:



hemichinon keten beta-lakton dwuhydrobenzen

3) Transpozycję wewnątrz molekuł:



toluen

Miałaby miejsce metylacja, to znaczy zastąpienie grupy OH przez rodnik CH_3.

Reakcje tego typu wyjaśniają znaczny wzrost wydajności węglowodorów aromatycznych, które zastąpiły fenole, toluenu, a zwłaszcza ksylenu, do których dochodzą wielometylobenzeny i metylopropylbenzeny.

Są to pochodne — powstałe przez metylacje — fenolu, krezolu i ksylenolu; ostatnie zaś należałoby uważać za główne składniki smoły węgla brunatnego [1]).

Co do tworzenia się składników ciężkich: oleju gazowego i smarów, można je przypisać kondensacji przez wejście w grę rodników typu CH_3 oswobodzonych przez pyrolizę reaktywu. Wyjaśnienie to znajdowałoby potwierdzenie w pracach Panetha [2]) a szczególniej Rice i współpracowników [3]).

Wykazali oni bezpośrednio przejściowe tworzenie się (z „życiem“ rzędu jednej tysiącznej sekundy) rodników wolnych w produktach rozkładu termicznego wielu ciał organicznych (acetonu, octanów, alkoholi, węglowodorów) i możność kondensacji tych efemerycznych ugrupowań z węglowodorami aromatycznymi.

Prawdopodobny jest przebieg reakcji, który schematycznie można przedstawić ogólnym wzorem: $CH_2 = CO + OH \longrightarrow CH_3\,COO$ — może być przeniesiony, mniej lub więcej kompletnie, na tiofenole oraz inne związki siarkowe. Potwierdzeniem może być fakt znalezienia siarczku węgla w pierwszych produktach destylacji. Reszta siarki, znajdowanej w formie siarkowodoru w gazach, byłaby wynikiem późniejszego rozkładu tych związków w środowisku wodoru.

Prof. P. Pascal, wytwarzając laboratoryjnie keten, oznaczył temperaturę 600^0 C jako dającą maksymalną wydajność. W temperaturze nieco wyższej keten rozkłada się na tlenek węgla i etylen. Jednakże keten tworzy się również w temperaturach niższych. Rice, Greenberg i Vollrath [1]) badali wydajność przetwarzania acetonu na keten w rozcieńczeniu azotem. Z badań tych można w przybliżeniu oznaczyć warunki równowagi pomiędzy acetonem, ketenem i metanem.

Z drugiej strony oznaczenie przez Rice i Greenberga [2]) ciepła tworzenia się ketenu w stanie gazowym pozwoliło na zastosowanie wzoru Nernsta, dającego warunki równowagi termochemicznej w szerokich granicach temperatur.

Wzór Nernsta można napisać w formie:

$$\log K = \frac{Q}{4{,}57\,T} + N\,1{,}75 \log T + S$$

gdzie Q jest ciepłem reakcji, T — temperaturą bezwzględną, S — sumą stałych chemicznych składników fazy gazowej, N — różnicą ilości molekuł gazowych powstających i zanikających.

$$CH_3\,CO\,CH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_2CO$$

Ciepło tworzenia się tych ciał oznaczone przez Rice i Greenberga jest:

dla acetonu: 58 800 kalorii
dla metanu: 18 900 „
dla ketenu: 14 780 „

$$Q = 18\,900 + 14\,780 - 58\,800 = -25\,100 \text{ kalorii}$$

Podstawiając te wartości we wzór Nernsta otrzymamy:

$$\log K = \frac{-25\,100}{4{,}57\,T} + 1{,}75 \log T + 2{,}5$$

Jeżeli zauważymy że $N = 2 - 1 = 1$ $S = 2{,}5$ przyjmując 2,5 jako stałą chemiczną metanu, a 3 dla obu związków acetonu i ketenu, wzór ten da nam:

---

[1]) Mailhe. Bull. de la S-te Chim., t. LXI, 1937 r. str. 1064.

[2]) Paneth. Ber. d. d. Ch. G., t. LXII, 1929 r., str. 1335.

[3]) Rice. Journ. of the Am. Ch. Soc., t. LIII, 1931 r., str. 1959 i Journ. of the Am. Ch. Soc., t. LIII, 1931 r., str. 1959, t. LIV, 1932 r., str. 3339.

[1]) Rice, Greenberg i Vollrath. Journ. of the Am. Chem. Soc., t. LVI, str. 1760 — 1934.

[2]) Rice i Greenberg. Journ. of the Am. Chem. Soc. t. LVI, 1934 r. str. 2269.

dla temperatur:

$$T = 600^0 \text{ abs lub } 327^0 C$$
$$800^0 \quad „ \quad „ \quad 527^0$$
$$861^0 \quad „ \quad „ \quad 588^0$$

3 wartości K[1]) lub $\sqrt{K}$[1])

$K_1 = 0{,}0379$	$\sqrt{K_1} = 0{,}19$
$K_2 = 9{,}932$	$„_2 = 3{,}15$
$K_3 = 32{,}7$	$„_3 = 5{,}72$

Porównując ostanią kolumnę z wynikami otrzymanymi przez badaczy amerykańskich, widzimy, że wzór Nernsta daje wartość $\sqrt{K}$, 4 lub 6 razy wyższą i skutkiem tego teoretycznie powiększa zawartość ketenu, jaką ma się otrzymać.

Różnica tłumaczy się łatwo z jednej strony skutkiem nieuniknionych przybliżonych danych, znajdujących się we wzorze, a następnie skutkiem częściowej dysocjacji ketenu, mającej przebieg:

$$CH_2CO \rightarrow CH_2 + CO$$
$$2\ CH_2 \rightarrow C_2H_4$$

W każdym jednak razie wzór Nernsta daje przybliżone pojęcie o ilości ketenu, tworzącego się z acetonu w fazie gazowej.

Przyjmując pewien współczynnik poprawki, widzimy że około 300° C ilość tworzącego się ketenu będzie znikoma, lecz że rośnie szybko w miarę wchodzenia w granice rozkładu węgli brunatnych drzewiastych tj. 300—325° i 350—375° dla węgli brunatnych zmineralizowanych[2]). Ogłoszone przez niego wykresy stwierdzają, że tworzenie się smoły kończy się całkowicie przed 350°, oraz że surowiec był od dłuższego czasu w zetknięciu z atmosferą o dużej koncetracji ketenu. Istnieje znaczna zgodność temperatur tworzenia się smoły oraz ketenu, będącego podstawą metylacji.

Można przeprowadzić tworzenie się rodników hydrokarbonowych i ketenów, którym przypisujemy zasadniczą rolę w reakcjach usuwania fenoli, wychodząc z innych niż octany, soli kwasów tłuszczowych. Profesor Paweł PASCAL sprawdził to, zastępując je solami kwasów propionowego C_2H_5 COOH i masłowego C_3H_7 COOH.

Wnioski.

Bez względu na to jakie jest teoretyczne uzasadnienie wpływu reaktywu w metodzie Michot-Dupont, zdaje się nie ulegać wątpliwości cały szereg faktów stanowiących o jej nowości i znaczeniu.

1. Całkowite lub prawie całkowite zniknięcie fenoli we wszystkich frakcjach, wzamian za co zyskuje się wydajność węglowodorów aromatycznych, lekkich, średnich i ciężkich; podnosi się w ten sposób wartość olejów, dotychczas trudnych do zużytkowania oraz zmniejsza się znacznie czynności rafinacji, część których może być pominięta całkowicie.

2. Równoczesne zniknięcie produktów (związków) niestałych, które łatwo tworzyły żywice.

3. Stale powtarzający się znaczny wzrost płynnych produktów smołowych. Pewne węgle brunatne i pewne torfy dają wzrost ten w stopniu nadzwyczajnym, co z nadwyżką pokrywa wydatek na reaktywy.

4. Względne zniknięcie frakcji średniej kondensujących się olejów, przy jednoczesnym specjalnie wysokim wzroście frakcji lekkiej, które stały się związkami aromatycznymi i przeciwstukowymi.

5. Nadzwyczajna wydajność toluenów i ksylenów, o wiele większa niż przy destylacji węgla kamiennego, bardzo poszukiwanych jako środki przeciwstukowe, a mających jednocześnie wielkie znaczenie dla obrony kraju, ze względu na zastosowanie w wyrobie środków wybuchowych, barwników i rozpuszczalników. O ile ilość toluenu otrzymanego z destylacji tony węgla kamiennego starczy do napełnienia dwóch pocisków armatnich 75 mm, to destylacja metylacyjna tony węgla brunatnego da surowiec do 30—40 pocisków.

6. Znaczna wydajność związków przeciwstukowych ciężkich, wielometylowych, jeszcze bardziej skutecznych niż toluen, według badań General Motors Co.

7. Możność zastosowania do frakcji ciężkich zwykłej destylacji rozkładowej (krakingu) lub niezbyt kosztownego uwodornienia, przy wydatku wodoru 2—3% i średnim ciśnieniu.

8. Spadek zawartości siarki i zmniejszenie jej własności korozyjnych. Część jej przechodzi w formie rozpuszczalnych soli do popiołu, a reszta do gazu, stąd można ją łatwo i tanio wydobyć albo w formie kwiatu siarkowego albo w formie produktu wyjściowego do wyrobu kwasu siarkowego i oleum.

9. Produkcja gazu, który po usunięciu bezwodnika węglowego, ma wysoką wartość opałową z powodu spornej zawartości metanu, wynikającej z niepełnego wyzyskania rodników CH_3 podczas metylacji.

10. Po wydzieleniu benzenu, toluenu i ksylenu dla potrzeb fabryk środków wybuchowych, można całą benzynę aromatyczną użyć jako unifikatora przeciwstukowego do fabrykacji mieszanek napędowych o absolutnej stałości z benzyny naftowej i spirytusu.

Wymienione zalety zostały potwierdzone przy próbach w piecu o ruchu ciągłym, w skali przemysłowej. Zasługują one tym bardziej na uwagę, że pozwalają na stworzenie przemysłu mającego doskonałe widoki rozwoju w czasie pokoju, a niezbędnego na wypadek wojny.

[1]) Wartości ściśle wg danych autora. Przyp. Red.

[2]) Ubaldini. Annali di Chemica applicata, t. XX, str. 461 1930 r.

Schemat metylacji.



Tabela porównawcza

wydajności metody zwykłej i destylacji metylacyjnej.

Pochodzenie	Destylacja węgla brun. surowego zwykła						Destylacja węgla brun. surowego metoda metylacji						UWAGA
	Z węgla brun. surowego %			Z całej smoły %			Z węglą brun. surowego %			Z całej smoły %			
	Wody	Smoły	Benzyny	Benz. arom. 1)	Arom 2)	Fenoli	Wody	Smoły	Benzyny	B T X 3)	Arom.	Fenoli	
Prowancja . .	20	5,9	1,2	3	3	50	20	9,5	3, 2	16	11	4,6	Gł. toluen
Gard Płn. . .	30	7,2	4,0	2	2	22	30	9,5	4,1	6	6	1,4	
„ Płd. . .	35						35	6,5		22	13	3	Benzen i toluen
Midi	14	10				36,6	14	11	4,2	15	10	1	Gł. toluen
Est. drzewn. . .	34	4					34	8,1	2,5	15	10	3,9	Gł. toluen
Perigord . . .	31	3,6	1,2	3	4	31	31	10,5	, 1	20	10	4	
Hiszpania 1 . .	31	4,7	1,7	4	15	25	31	8,9	4,2	30	20	1,6	Benzen i toluen
Hiszpania 2 . .	31	4,45		0,1	3	22	31	,	,2	6	32	1	
Włochy . . .	22	7	5			27,5	22	7,16	2,5	16	12	5	Gł. toluen
Czechy	34	6	1,8	4	6	40	34	7,25	5,8	27	18	4	
Węgry	29	6,4	1,5	1,5	8	30	29	8,15	3,1	12	15	1,5	

1) „Benz. arom." oznaczają Benzen, Toluen, Ksylen.

2) „Arom.". Inne aromaty przechodzące przed 225° C. Do aromatów należy dodać ilości węglowodorów lekkich które uchodziły z gazem a są chwytane przemysłowo węglem aktywnym lub wymrażaniem.

3) „B T X" oznacza Benzen, Toluen, Ksylen. Do rubryki tej odnoszą się uwagi ostatniej kolumny.

Piec do destylacji metylacyjnej.

P. Michot-Dupont postawił sobie za zadanie budowę pieca, któryby urzeczywistnił następujące warunki:

1) aby stosunek masy pieca do masy ciała destylowanego był jak najmniejszy,

2) aby surowiec leżał cienką warstwą (70 do 90 mm),

3) ażeby doprowadzenie ciepła było równomierne,

4) aby gazy były natychmiast po utworzeniu usuwane do przestrzeni chłodniejszej, aby uniknąć rozkładu,

5) w piecu ma panować niewielkie podciśnienie,

6) wyzyskanie ciepła ma być możliwie doskonałe,

7) aby bieg pieca był elastyczny i pozwalał na miarkowanie różnych czynników,

8) aby ruch pieca był ciągły i samoczynny.

Ponieważ żadna ze znanych aparatur nie urzeczywistniała większości tych warunków, wynalazca zbudował piec własnego systemu. Odpowiada on postawionym żądaniom. Próby przemysłowe były przeprowadzone w pierwszej połowie 1936 r. i dały dobre wyniki. Był on użyty następnie do prób na większą skalę z surowcami różnego pochodzenia.

W marcu roku bieżącego zbudowano na południu Francji pierwszy piec w warunkach normalnego ruchu fabrycznego. Przeznaczony on był do określenia warunków, w jakich nowy system destylacji będzie mógł rozwijać się pod względem technicznym i handlowym.

Dowodem dużych nadziei pokładanych w tym systemie przez koła naukowe jest przyznanie wynalazcy nagrody Urzędu Płynnego Paliwa — 30 000 franków, oraz trzeciej części nagrody z zapisu Darracqa Paryskiej Akademii Nauk — 20 000 franków. Przyznanie nagród motywowano nowością metody oraz uzyskaniem bardzo dobrych wyników w skali półprzemysłowej.

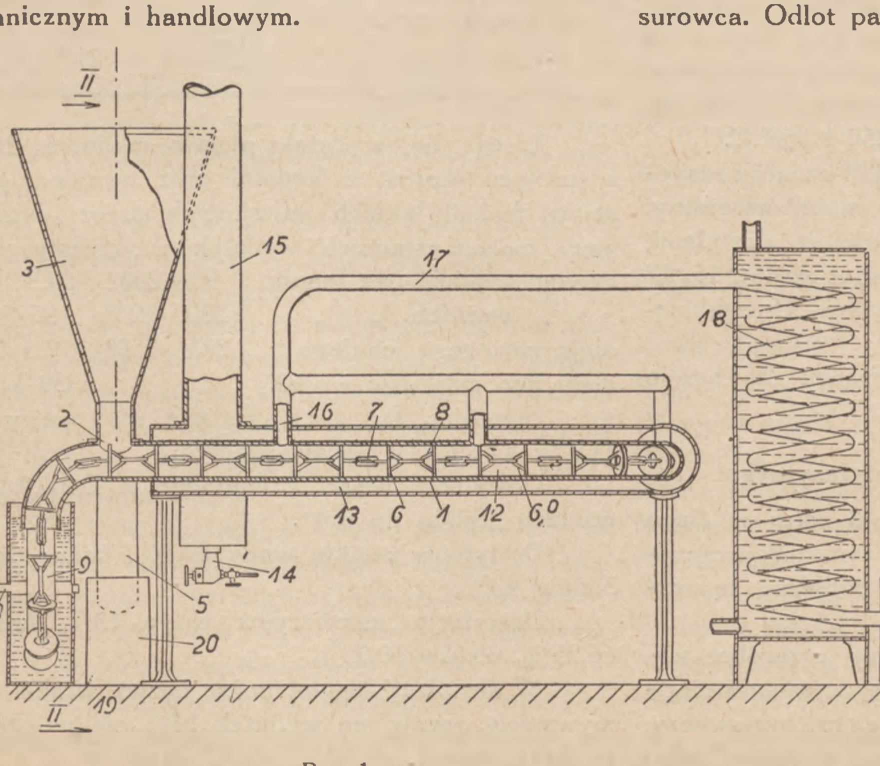
Opis pieca.

Obecny model pieca składa się z rury kształtu U średnicy wewnętrznej 160 mm. Oba końce poziomej rury zagięte są wdół i zanurzone w wodzie, celem odcięcia dopływu powietrza. Części poziome mają długość 2 500 mm, a promień części zaokrąglonej wynosi 540 mm.

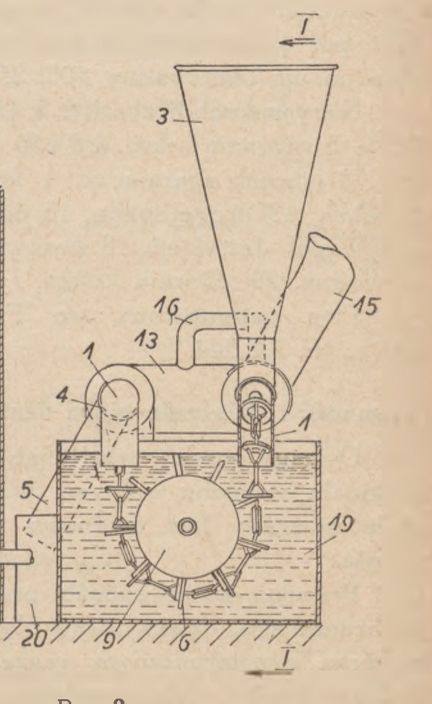
Wewnątrz rury porusza się łańcuch złożony z 35 zgarniaczy, poruszany przez koło średnicy 600 mm, którego występy obejmują 6 ogniw-zgarniaczy. Surowiec wsypywany jest przez mechaniczny podajnik do chłodnego końca pieca; zostaje on przesunięty przez piec ruchem zagarniaczy i zsuwa się pochyłą rurą do komory gaszenia koksu.

Zródłem ciepła jest palnik gazowy lub ropowy umieszczony w pobliżu końca pieca. Spaliny płyną w przeciwprądzie do surowca, koncentryczną rurą, zewnątrz dobrze izolowaną.

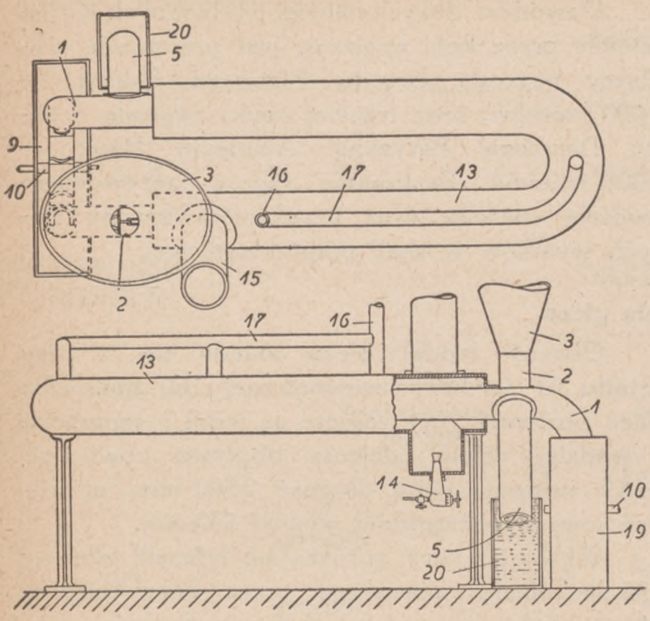
Zgarniacze mają pośrodku otwór średnicy 40 mm, przez który przechodzą pary destylacji, zdaleka od rozpalonych ścianek, dzięki czemu unika się destylacji rozkładowej. Pary skraplają się w chłodnicy frakcjonującej, dostosowanej do surowca. Odlot par może być umieszczony w do-



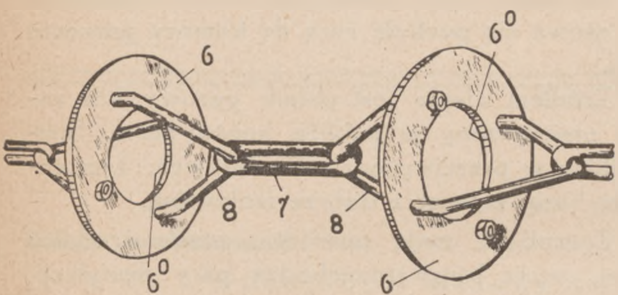
Rys. 1.



Rys. 2.



Rys. 3 i 4.



Rys. 5.

wolnym punkcie komory destylacyjnej, pozwalając na regulowanie reakcji pomiędzy surowcem a produktami dystalacji. W drugim modelu pieca odlot par umieszczony jest w częściach komory gdzie panują temperatury 600, 350 i 150⁰ C.

Na rysunkach liczba 1, 2, 3, 4 i 5 oznacza zasypnik, 4—5 usuwanie koksu, 6, 9 i 10 napęd zgarniaczy, 6, 7, 8 łańcuch zgarniaczy, 1 komorę destylacji, 14 palnik, 13 drogę spalin, 15 odlot spalin, 16, 17 odpływ par destylacji, 18 wężownice, 19 zamknięcie wodne, 20 zbiornik koksu.

Piec patentowany we Francji 21 lutego 1935 r. Nr 798.544.

Pojemność i działanie pieca destylacyjnego.

Opisany model przerabiał 3 tony w ciągu 24 godzin w ruchu wolnym. Wzmacniając ogrzewanie możnaby bez trudności podnieść tę wydajność.

Pracując w ten sposób przy przeróbce węgla brunatnego, dzięki doskonałej wymianie cieplnej oraz egzotermicznym reakcjom pyrogenezy, spożycie opału, oleju gazowego, wynosiło tylko jeden litr na godzinę. Napęd mechaniczny wymagał 0,5 KM.

Od samego początku bez trudności znaleziono odpowiednie natężenie ogrzewania, a jakość otrzymywanych olejów była tak dobra, że stosowano następnie ten sam bieg pieca. Z niewielkimi przerwami piec pracował od jesieni 1935 r. nie nastręczając żadnych trudności. Badania pierwszego modelu wykazały, że przedłużenie części poziomych o jeden metr pozwoliłoby podnieść przeróbkę do 4 ton dziennie. Przy zastosowaniu mechanicznego ładowania i usuwania koksu, jeden człowiek może obsłużyć cały szereg pieców. Bateria takich pieców nadaje się do normalnego ruchu przemysłowego, gdyż wydajność każdego elementu oddzielnie jest wyższa niż pieców destylacyjnych wielu innych systemów.

W porównaniu z wynikami prób w retorcie o pojemności 20 kg piec ciągły daje większą wydajność olejów, lepsze usuwanie fenoli, zwiększenie frakcji benzyn oraz wzrost skladników aromatycznych.

Pierwszym surowcem badanym w piecu ciągłym był węgiel brunatny hiszpański (Nr 2), który w destylacji zwykłej dał:

wody 31%, olejów 4,45%, z tego fenoli 30% oraz koksu 45%.

Metylacja w piecu ciągłym i frakcjonowanie aż do Topping dały:

Frakcja	Topping %	Etylenowe %	Parafinowe %	Aromat. %	Fenoli %
90—180⁰	58	7,5	4,5	88	0
180—225⁰	20	15	40	34	11
225—250⁰	10	18	40	27	15

Licząc na wydatek olejów minimum 10% z surowca wprost z kopalni oraz uwzględniając stratę frakcji lekkich uniesionych przez niemyte gazy, można ustanowić wydatek przybliżony:

benzyn lekkich, bez fenoli	90—200⁰	50,5 litra
„ ciężkich „ „	200—225⁰	9 „
oleju gazowego lekkiego	225—250⁰	7,5 „
oleju gaz. ciężkiego i opał.		30 kg.

Surowiec ten nadaje się do metylacji w stopniu nadzwyczajnym.

Destylacja węgla brunatnego z Dep. Midi, pokładu „Sillon du toit“.

Destylacja zwykła wody 14,5%, koksu 60%, olejów 9,1%.

Destylacja metylacyjna wody 13%, koksu 66,25%, olejów 10,75%.

W destylacji ciągłej można liczyć, wraz z wymywaniem gazów, na wydatek 14% olejów z tony surowca brutto, na który złożą się:

benzyna lekka bez fenoli	37,75 litra
„ ciężka „ „	16,2 „
olej gazowy	23,1 „
olej ciężki do krakingu	63 „

Zawartość toluenu około 15 litrów, ksylenu 10 litrów, wyniki doskonałe.

Destylacja węgla brunatnego z departamentu Basses-Alpes. Koksu 55%, zawierającego 17% popiołu, olejów 105 litrów z tony. Topping dał 58,8 litrów z tony.

Benzyny lekkiej	70—180°	39,7 litra
„ ciężkiej	180—200°	4,7 „
oleju gazowego lekkiego	200—225°	10,0 „
oleju opałowego	wyżej 250°	50,5 „

Strata na gazolinie w gazach 15 do 20 litrów (nie myto).

Koszta założenia fabryki benzyny syntetycznej.

Metylacja i kraking oleju ciężkiego: 6 650 000 zł na przeróbkę 800 t węgla br. dziennie i 12 500 t. benzyny. 18 900 000 zł na przeróbkę 2 500 t. węgla br. dziennie 50 000 t. benzyny.

Na tonę benzyny koszta zakładowe przy uwodornieniu około 1 225 zł na tonę benzyny l. okt. 69; przy destylacji i uwodornieniu smoły 865 zł systemem Fischera — 925 zł. Metylacja i uwodornienie olejów ciężkich 420 zł. Metylacja i kraking ciężkich — 342 złote.

Obliczenia oparte na konkretnych planach dla wytworzenia 50—55 ton benzyny rocznie z węgli brunatnych Francji pd.

Realizacja przemysłowa.

Po 18 miesiącach prób z piecem o przeróbce 3 ton dziennie p. Michot-Dupont, na posiedzeniu Francuskiego Towarzystwa Popierania Narodowego Przemysłu w dn. 10 kwietnia 1937 podał niektóre szczegóły projektowanej instalacji na skalę przemysłową.

Piec destylacyjny ma mieć zdolność przeróbczą 25 ton dziennie. Zbudowany będzie z żelaza i stali zwykłego gatunku. Tylko na długości 2 metrów bezpośrednio za palnikiem użyte będzie żeliwo z dodatkiem chromu, wytrzymujące temperaturę 1 350°, podczas kiedy będzie ona wynosiła maximum 600°. Waga takiego pieca ma wynosić 15 t. Cztery piece mają posiadać wspólną instalację skraplania olejów.

Wielkość instalacji przeróbki posiada pewne minimum, którym jest jednostka krakingu w fazie gazowej, systemu rurowego. Odpowiada ona dziennej przeróbse 600 ton węgla brunatnego lub torfu.

Ilość pieców wyniesie wiec 24.

Koszt fabryki, dla wartości franka z maja 1936 (100 fr — 35 zł) oraz przed reformami socjalnymi Bluma, przedstawia się następująco:

Piece destylacyjne i urządzenia transportowe			zł 2—100 000
Przeróbka olejów:			
Urządzenia kondensacji frakcjonowanej	246 750		
Odgazolinowywanie gazu	178 500		
Rafinacja wstępna	70 000		
Wtórna destylacja aromatyków	115 000		
Rafinacja aromatyków	42 000		
			652 250
Instalacja krakingu			857 500
Zbiorniki olejów na 15 dni przeróbki			105 000
Dział ogólny:			
budynki		192 500	
kotły		122 500	
elektrownia		210 000	
roboty ziemne, niwelacja		70 000	
urządzenia prowizoryczne		105 000	
kanały i osadniki		105 000	
rurociągi gazu i oleju		87 500	
cysterny samochodowe		35 000	
ochrona przeciwpożarowa		28 000	955 500
1/3 kosztów brykietowni koksu			175 000
Nieprzewidziane i różne			404 750
Koszt ogólny złotych			5 250 000

Obliczenie kosztów przeróbki w przeliczeniu na tonę węgla brunatnego.

PRZYCHÓD:

Benzyna aromatyczna 0—205° à zł 0,70 l 49,26 l	
Benzyna aromatyczna 205—250° à zł 0,70 l 12,12 l	zł 61·73
Benzyna krakowa 0—200° à zł 0,70 l 36,81 l	
Smoła do malowania okrętów à zł 0,1225 kg 26 kg	3·15
Koks (80% prod.) i pak (10% prod.) à zł 24,50 t — 450 kg	11·02
	75·90
Odjąć 10% benzyn na straty rafinacji	6·17
	zł 69·73

ROZCHÓD:

Węgiel brunatny	10·50
Przywóz węgla	1·00
Robocizna	2·63
Różne czynności	1·75
Naprawy, utrzymanie	2·10
Amortyzacja	3·05
Różne przewozy	1·75
Specjalne koszta krakingu	1·40
Reaktywy 40 kg sody i 29 kg octu wapnia	9·80
Licencja wynalazcy 0,035 litr benzyny	3·94
Do przeniesienia	37·92

Z przeniesienia	37·92
Koszta generalne	zł 0·96
Pak 40 kg po 0,63 kg	2·52
	zł 41·40

Zysk brutto na tonie zł 28·33
Roczny zysk brutto wyniósłby 28·33 x 600 x 300 = = 5,099 400 złotych czyli 97% kapitału.

Inż. SZYMON BOJANOWSKI

Siarka z gazów koksowniczych

(Odczyt wygłoszony dnia 3 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Węgiel kamienny podobnie jak i inne paliwa pochodzenia roślinnego zawiera związki siarki, której zawartość waha się średnio w granicach 0,5—2%. Siarkę, występującą w stanie wolnym bardzo rzadko spotykamy w węglu pod postacią związków nieorganicznych: siarczków (jak piryt, markazyt) i siarczanów, oraz związków organicznych o skomplikowanej, a bliżej nie zbadanej budowie. Nasze węgle Górnośląskie przerabiane w koksowniach zawierają średnio 0,7—1% siarki.

W czasie suchej destylacji węgla związki siarki ulegają rozkładowi, redukcji lub destylacji, przy czym stopień rozkładu zależny jest od warunków koksowania. W czasie badań nad zachowaniem się poszczególnych związków zostało stwierdzone, że zawarty w węglu piryt (FeS_2) ulega rozkładowi (w granicach temperatury 300 — 600° C) w myśl równania $Fe S_2 = FeS + S$. Wydzielająca się w tej reakcji siarka tworzy w koksie dość trwałe połączenie organiczne, które dopiero w wyższej temperaturze na skutek redukcyjnego działania wodoru oraz pary wodnej ulegają częściowemu rozkładowi. Siarczany już w temperaturze ok. 300° redukują się do siarczków, reagujących dalej z parą wodną i dających siarkowodór. Związki organiczne węgla ulegają częściowemu rozkładowi z wydzieleniem H_2S, CS_2, COS i związków o mniej skomplikowanej niż w węglu budowie, przechodząc prawie całkowicie do produktów destylacji węgla: gazu, wody amoniakalnej, smoły i benzolu.

W procesie koksowania wzrost temperatury powoduje zmniejszenie ilości siarki w koksie, która przechodzi do gazu. (Półkoks zawiera więcej siarki od otrzymanego z tego samego węgla koksu, gaz otrzymany przy półkoksowaniu zawiera mniej siarki, w obliczeniu na węgiel, od gazu koksowniczego).

Podobny wpływ jak podw. temp. ma dodatek pary wodnej, która również powoduje przejście siarki z koksu do gazu.

W koksie, w którym pozostaje 45—91% siarki zawartej w węglu, znajduje się ona pod postacią siarczków i trwałych połączeń organicznych.

Smoła i benzol poza lotnymi dwusiarczkiem węgla, siarczkiem i rodankiem amonu zawierają cały szereg związków organicznych jak tiofen, tiotolen, tionen, tionaften, merkaptany itd. w ilości ogólnej 0,4—3,5% siarki węgla.

Zawarte w wodzie amoniakalnej związki siarki (przeważnie pod postacią siarczku amonu) przechodzą w czasie dalszej przeróbki do gazu, praktycznie zaliczane są więc do siarki zawartej w gazie; wynoszą one 7,5% siarki węgla.

Gaz koksowniczy zawiera 20—45% ogólnej siarki węgla, 95—98% pod postacią H_2S, do 5% CS_2 resztę stanowią niewielkie ilości COS, SO_2, HCNS, merkaptany, eter siarkowy itd. (Ilościowo dochodzi do 15 gr/m³). Średnia zawartość siarkowodoru w gazach koksowniczych Górn. wynosi ok. 4,5 gr/m³.

Występowanie w gazie koksowniczym związków siarki jest zjawiskiem niepożądanym, gdyż powodują one, a zwłaszcza siarkowodór, korozję przewodów, zbiorników i aparatów oraz urządzeń mierniczych i regulujących. Poza tym wskutek tworzenia się w przewodach siarczku żelazowego może powstać (np. w czasie remontu) niebezpieczeństwo samozapalenia i wybuchu. Gaz używany jako opał domowy musi być pozbawiony siarki, ze względu na powstawanie w czasie spalania szkodliwego dla zdrowia i wnętrza mieszkania dwutlenku siarki. W hutnictwie obecność siarki w gazie wpływa ujemnie na przebieg i produkty procesów hutniczych, wreszcie przy użyciu gazu do syntez następuje zatrucie katalizatorów przez siarkę. W ostatnich czasach zwrócono również uwagę na niekorzystne oddziaływanie siarki w ruchu koksowni, która wpływa na szybsze zagęszczanie się oleju i zmianę barwy produkowanego siarczanu amonu wskutek wytrącania się siarczku żelaza (kwas siarkowy komorowy stosowany w oddziale siarczanu amonu zawiera pewną ilość soli żelaza).

To też od dość dawna usiłowano rozwiązać problem usunięcia z gazów związków siarki. Napotykano jednak na trudności polegające na tym, że wobec nieznacznej zawartości tego zanieczyszczenia, czynnik chłonący musi działać bardzo

energicznie, aby oczyszczenie było możliwie jak najdokładniejsze, co utrudnione jest obecnością innych związków siarki poza siarkowodorem. Metoda musi być tania, o ile możności samoopłacalna, aby przy niskiej stosunkowo cenie gazu i przy jego znacznych ilościach nie obciążać zbytnio kosztów produkcji gazu. Chociaż w ostatnich czasach w tej dziedzinie poczyniono znaczne postępy, zagadnienie to rozwiązane zadowalająco pod względem technicznym, posiada nieco słabszą stronę gospodarczą — nie mamy dotąd metody pracującej tak ekonomicznie, aby otrzymany produkt zapłacił koszta oczyszczania. Z tego też powodu usuwanie siarki prowadzone jest tylko tam gdzie zmuszają do tego wyżej przytoczone okoliczności.

Początkowo do odsiarkowywania gazu świetlnego używano gaszonego wapna, (Clegg 1806 r.); ponieważ wiązało ono również i dwutlenek węgla, wydajność nie była dostateczna. Dużym postępem było zastosowanie przez Laminga około 1848 roku mieszaniny wapna i siarczanu żelazawego. Wreszcie około 1860 Howitz wprowadził po raz pierwszy rudę darniową. Od tej pory wodorotlenek żelazowy znajduje powszechne zastosowanie czy to pod postacią mas czyszczących naturalnych, czy mas Luxa, Lauta, stanowiąc podstawę metody suchego oczyszczania gazu.

Metody suche, praktyczne w małych zakładach, mniej nadają się do zakładów o większej produkcji, jako wymagające bardzo dużych aparatów, a więc dużo miejsca, kłopotliwego periodycznego opróżniania i napełniania skrzyń; w kosztach ruchu ok. 70% stanowi pozycja obsługi i kosztów kapitału.

Z uwagi na powyższe wady metody suchej próbowano rozwiązać odsiarkowanie gazów koksowniczych na drodze mokrej. Argumentem przemawiającym za oczyszczaniem mokrym jest fakt, że reakcja między fazą gazową i ciekłą zachodzi z większą szybkością niż między fazą gazową a stałą, poza tym stosując ciecz łatwiej jest rozwinąć dużą powierzchnię zetknięcia się faz, przy czym gaz napotyka na mniejsze opory w płuczkach. Tu również próbowano stosować początkowo wapno w postaci mleka, następnie użyto zawiesiny wodorotlenku żelazowego. Obecnie opatentowano a częściowo wypróbowano wiele metod, które możemy podzielić na metody pracujące:

przy pomocy zawiesin wodorotlenku żelazowego lub soli żelaza,

przy pomocy roztworów soli innych metali,

„ „ „ alkalicznych;

osobną grupę stanowią metody prowadzące przez utlenianie siarkowodoru do otrzymywania siarczanu amonu.

Z pośród metod opartych na działaniu zawiesin w praktyce wprowadzone zostały dwie metody. Pierwsza z nich znana pod nazwą „Ferox Process“ pracująca przy pomocy zawiesiny wodorotlenku żelazowego w 0,2—3% roztworze sody, oraz podobna do niej metoda „Gesellschaft für Kohlentechnik“, w której zastosowano zawiesinę wodorotlenku żelazowego w roztworze amoniaku. W tej ostatniej metodzie odsiarkowanie, któremu podlega gaz zawierający amoniak po usunięciu z niego smoły, następuje w płuczce pionowej. Idący od dołu gaz spotyka się w przeciwprądzie z ściekającą z góry cieczą chłonną, pompowaną następnie do utleniacza wysokiej kolumny, do której współprądowo tłoczy się powietrze. Utworzony siarczek żelazowy pod wpływem tlenu powietrza przechodzi z powrotem w wodorotlenek, siarka zaś w postaci lekkiego szlamu zbiera się u góry utleniacza, skąd okresowo spuszczana zostaje na filtry, lub wirówki. Zregenerowana ciecz zostaje doprowadzona do płuczki tworząc obieg zamknięty. Otrzymana siarka w postaci pasty zanieczyszczona jest wodorotlenkiem żelazowym i związkami organicznymi w ilości zależnej od stopnia oczyszczania gazu ze smoły.

W czasie utleniania zachodzi uboczna reakcja tworzenia się tiosiarczanu, aby nie dopuścić do zbytniego nagromadzenia się go w roztworze, część cieczy (np. odciek z wirówki, lub filtru) odprowadzona jest do aparatów odpędzających oddziału siarczanu amonu. Powstałe stąd, jak również przez odprowadzenie z siarką straty wodorotlenku żelazowego uzupełnia się stałym dodatkiem roztworu siarczanu żelazowego. Koszta odsiarkowania tą metodą podawane są w Niemczech na ok. 59 — 66 fen./1000 m^3 (w instalacjach na 400 000 m^3/dobę), a przy wyzyskaniu czystej siarki 36 + 31/1000 m^3. Metoda ta wymaga uprzedniego usunięcia cjanowodoru (np. metodą rodanową).

Próby użycia zamiast zawiesin soli żelaza i kwasów organicznych (patenty BASF) nie wyszły poza ramy urządzeń doświadczalnych. Ten sam los spotkał metody oparte na działaniu roztworów soli metali: miedzi, cynku, niklu, z powodu bądź to zbyt powolnego utlenienia się utworzonych siarczków, a więc złej regeneracji cieczy, bądź też kosztownych strat roztworu.

Z metod pracujących przy użyciu roztworów alkalicznych została wprowadzona w praktyce metoda znana pod nazwą „Seabord“, polegająca na wypłukiwaniu z gazu siarkowodoru i dwutlenku węgla 1—3% roztworem soli w myśl równania:

$$Na_2CO_3 + H_2S = NaHS + NaHCO_3$$

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2\,NaHCO_3.$$

Wprawdzie siarkowodór jest słabszym kwasem od kwasu węglowego i jest go mniej w gazie niż

dwutlenku węgla, lecz szybkość reakcji między H_2S i Na_2CO_3 jest znacznie większa niż między CO_2, H_2O i Na_2CO_3. Regeneracja następuje jedną z dwóch dróg, a więc przez przepuszczanie przez roztwór gazów zawierających CO_2 i ogrzewanie — przyczem H_2S uchodzi w powietrze i siarka jest stracona, lub przez katalityczne utlenianie H_2S do siarki elementarnej przy pomocy powietrza wobec koloidalnego NiS (dodatek $NiSO_4$). Zwykle stosuje się kilka płuczek zraszanych roztworami o różnej zawartości sody coraz słabszych od 3% do 1%. Koszta odsiarkowania podawane są na 23—46 fen/1000 m^3. Zwykle za płuczkami dla usunięcia resztek H_2S ustawione są skrzynie do oczyszczania suchego, które podnosi koszt oczyszczania na 43—60 fen/1000 m^3.

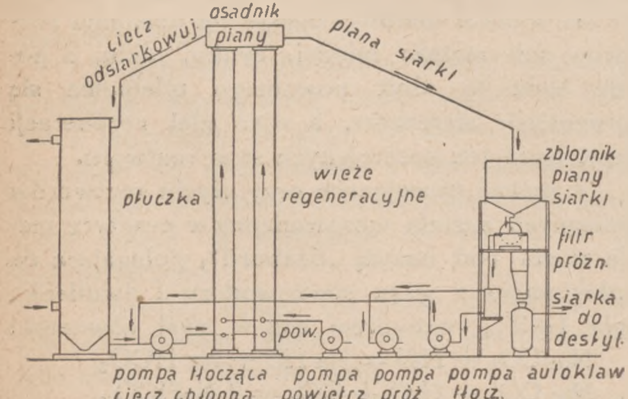
Odmianę tej metody stanowi metoda Petit'a, w której sodę zastąpiono węglanem potasu. Regeneracja roztworu chłonącego następuje tu w dwóch stopniach: początkowo przez przepuszczanie CO_2, a następnie rozkład dwuwęglanów przez ogrzewanie. Odpędzony z roztworu H_2S wraz z nadmiarem CO_2 przechodzi przez masę czyszczącą, gdzie H_2S zostaje związany. Do zalet tej metody należy zaliczyć jednoczesne usuwanie siarkowodoru i dwusiarczku węgla, który tworzy tiowęglan, rozkładający się następnie z wydzieleniem H_2S, poza tym siarka nie jest zanieczyszczona substancjami organicznymi. Wadą jest konieczność instalowania skrzyń do suchego oczyszczania. (Wymiary ich są z uwagi na mniejszą ilość przechodzących przez nie gazów znacznie mniejsze).

Najnowszą metodą znajdującą coraz szersze zastosowanie w Ameryce i ostatnio w Niemczech jest metoda „Thylox". Jest ona oparta na następujących reakcjach między amoniakalnym roztworem pięciotioarsenianu amonu, a siarkowodorem:

I. w czasie pochłaniania siarkowodoru:

$$(NH_4)_4 As_2 S_5O_2 + H_2S = (NH_4)_4 As_2 S_6O + H_2O$$
$$(NH_4)_4 As S_6O + H_2S = (NH_4)_4 As_2S_7 + H_2O$$

reakcja ta zachodzi znacznie wolniej



Rys. 1. Schemat metody „Thylox".

II. w czasie regeneracji:

$$2 (NH_4)_4 As_2S_7 + O_2 = 2 (NH_4)_4 As_2 S_6O + 2 S$$
$$2 (NH_4)_4 As_2 S_6O + O_2 = 2 (NH_4)_4 As_2 S_5O_2 + 2 S$$

Roztwór pięciotioarsenianu otrzymuje się przez rozpuszczenie w 10% roztworze amoniaku siarczku, lub tlenku arsenu i przepuszczanie siarkowodoru. Reakcja pochłaniania siarkowodoru prowadzona jest w płuczce pionowej o wysokości ok. 15 m. przez zraszanie w przeciwprądzie idącego z dołu gazu; przebiega ona z wydajnością ok. 98%. Wzbogacony w siarkę klarowny roztwór 6-cio wzgl. 7-tioarsenianu przesyłany jest przy pomocy pompy odśrodkowej do utleniaczy tj. 2 lub 3 kolumn wysokości ok. 20 m. od dołu. Współprądowo z roztworem tłoczone jest powietrze, którego tlen zgodnie z powyższymi reakcjami regeneruje roztwór chłonący. Wydzielająca się przy tym siarka w postaci rozdrobnionej tworzy pianę zbierającą się u góry utleniacza, skąd ścieka do zbiornika. Zregenerowany roztwór z utleniaczy ścieka własnym ciężarem znów na płuczkę, tworząc obieg zamknięty. Piana zawierająca ok. 15% siarki ścieka na obrotowy filtr próżniowy, gdzie otrzymuje się pastę 60—70% procentową. (W Ameryce stosowana jest ona w rolnictwie jako środek do tępienia szkodników). Pasta zostaje stopiona w autoklawie, dając produkt o czystości ok. 99,5%. Dalsze oczyszczanie następuje przez destylację, produkt końcowy stanowi siarka w blokach o zawartości czystego produktu 99,94% (zanieczyszczenie stanowi arsen). Opuszczające płuczkę gazy porywają z amoniakalnego roztworu NH_3, który zostaje usunięty w niewielkiej płuczce, zraszanej rozcieńczonym kwasem siarkowym (roztwór $(NH_4)_2 SO_4$ przesyłany jest do oddziału s. amonu). Reszta siarkowodoru w ilości ok. 0,2gr/m^3 usuwana zostaje z gazu metodą suchą w niewielkich skrzyniach; zmiana masy z uwagi na małą zawartość siarki w gazie odbywa się co kilka lat. Z wymytej z gazu siarki ok. 85% otrzymuje się w postaci siarki elementarnej, ok. 15% na skutek reakcji ubocznych przechodzi w tiosiarczany i rodanki; te ostatnie tworzą się przez wymycie z gazu cjanowodoru, który zostaje całkowicie pochłonięty na płuczce przez alkaliczny roztwór. Dla uniknięcia nagromadzenia się w roztworze chłonącym zbyt dużych ilości produktów reakcji ubocznych, część roztworu zostaje co pewien czas odprowadzana i zakwaszona kwasem siarkowym; wytrącony ilościowo arsen w postaci siarczku, po odsączeniu rozpuszczony zostaje w 10% roztworze amoniaku i jako roztwór tioarsenianu wraca do obiegu. Roztwór po odsączeniu siarczku arsenu, zawierający siarczan amonu kierowany jest do dalszej przeróbki do oddziału siarczanu amonu

(Kontrola roztworu w ruchu polega na sprawdzaniu Ph = 6,5 — 7,5 i zawartości arsenu).

Koszta ruchu określone są na
20—30 fen./1000 m³ dla zakładów dużych,
50—70 fen./1000 m³ „ „ średnich.

Metodą tą pracującą sprawnie i dającą bardzo czystą siarkę w samych Niemczech w 8 zakładach odsiarkowuje się przeszło 4 milj. m³ gazu na dobę, w Japonnii ok. 1 milj. m³ na dobę.

Poza wymienionymi istnieje jeszcze szereg metod polegających na odsiarkowaniu z jednoczesnym otrzymywaniem siarczanu amonu, warunkiem jednak koniecznym jest, aby zawartość siarkowodoru w gazie odpowiadała zawartości amoniaku, co dla naszych węgli nie ma miejsca. Gazy naszych koksowni zawierają średnio ok. 4,5 gr. H_2S/m^3, amoniaku około 9 gr/m³. Poza tym ważniejsze są dla nas metody, za pomocą których możemy otrzymać siarkę elementarną, którą całkowicie importujemy, gdy kwas siarkowy możemy produkować z surowców krajowych.

Należałoby wspomnieć o katalitycznym utlenianiu siarkowodoru przy pomocy węgla aktywowanego. Sposób ten stosowany do odsiarkowywania gazu wodnego (pat. Bayer) nie został wprowadzony do oczyszczania gazów koksowniczych, gdyż wymaga starannego a kłopotliwego oczyszczania gazu ze związków organicznych (smoły).

Koksownie polskie produkujące znaczne ilości gazu nie odsiarkowują go, gdyż większa część jego służy do ogrzewania pieców koksowniczych, reszta zostaje spalona pod kotłami, lub zużytkowana jest przez huty, nie stawiające jak dotąd wymagań co do zawartości siarki.

Reasumując powyższe możemy stwierdzić, że stan metod odsiarkowywania pozwala na wykorzystanie tak poważnego źródła siarki, jakim są gazy koksownicze. Ponieważ odsiarkowywanie pociąga za sobą koszta, które mogą się opłacać w normalnych warunkach tylko w wypadku, gdy gaz zostanie zużyty racjonalniej niż do opalania kotłów, sprawa ta wiąże się bezpośrednio ze sprawą zgazyfikowania Zagłębia węglowego za pomocą gazów koksowniczych.

Inż. JAN SZMID

O możliwości stosowania lakierów nitrocelulozowych do malowania wagonów kolejowych

(Referat wygłoszony na Zebraniu Okręgu Radomsko-Kieleckiego Związku Inżynierów Chemików w Pionkach d. 16. X. 1937 r.)

Nie ulega wątpliwości, że na wygląd zewnętrzny wagonów wywiera zdecydowany wpływ rodzaj i gatunek lakieru, użytego do malowania.

Wygląd zewnętrzny naszych osobowych wagonów kolejowych nie zawsze jest bez zarzutu, skoro sprawą tą zajmował się między innymi X-ty Zjazd Techniczny Inżynierów Wydziałów Mechanicznych w październiku 1934 r., kiedy powzięta była następująca uchwała:

„Mając na uwadze obecny wygląd wagonów osobowych, X-ty Zjazd Techniczny Inżynierów Wydziałów Mechanicznych uważa za wskazane:

1. Zmienić i ustalić kolor farby, używanej do zewnętrznego malowania wagonów osobowych, uwzględniając:
   a) odporność na światło i wpływy atmosferyczne,
   b) koszt i krajowe pochodzenie składników,
   c) łatwość wykonywania malowania i konserwacji.
2. Materiały do malowania wagonów nabywać w wysoko-wartościowych gatunkach, oraz przyspieszyć zrewidowanie i uzupełnienie warunków technicznych na dostawę materiałów malarskich.
3. Zaopatrzyć warsztaty kolejowe w urządzenia do natryskowego malowania, a większe wagonownie w instalacje do mechanicznego czyszczenia wagonów.
4. Pracowników, kierujących malowaniem wagonów zaznajamiać z najnowszymi zdobyczami techniki malarskiej, drogą okresowego przeszkalania“ [1]).

Ministerstwo Komunikacji, opierając się na tej uchwale poleciło Dyrekcjom Warszawskiej i Poznańskiej wykonanie próbnego przemalowania 24 wagonów osobowych, a mianowicie:
12 wagonów w kolorze granatowym,
8 wagonów w kolorze zielonym,
4 wagony w kolorze szarym.

Niestety nie zarządzono porównawczego pomalowania emaliami olejnymi i nitrocelulozowymi. Również wyjątkowo mało dotychczas słychać o wprowadzaniu w życie postulatów Zjazdu, tyczących budowy urządzeń do malowania natryskowego oraz o zaznajamianiu odpowiednich pracowników z najnowszymi zdobyczami techniki malarskiej. Postulaty Zjazdu w większości pozostały niezrealizowane.

[1]) Kolejowy Przegląd Techniczny Nr 3, 1935 r.

Poruszona sprawa byłaby mało znaczącym szczegółem, gdyby chodziło jedynie o wygląd zewnętrzny wagonów, chociaż i tkwiący w tym czynnik propagandowy ma swą wagę. Są jednak inne, dużo ważniejsze motywy natury technicznej, kalkulacyjnej i ogólno-gospodarczej, oraz wzgląd na obronność kraju. Upoważnia to do bliższego omówienia poruszonego zagadnienia.

Zacznę od motywów natury technicznej i omówię porównawczo lakiery olejne i nitrocelulozowe.

Jak wiadomo, lakiery nitrocelulozowe są odpowiednio sporządzonymi roztworami bawełny kolodionowej w mieszaninie odpowiednich rozpuszczalników z dodatkiem rozcieńczaczy, uplastyczniaczy i żywic. Na określenie takiego lakieru, zawierającego pigmenty, przyjęto nazwę emalia.

Już dawno znane było zjawisko, że roztwór nitrocelulozy po wyparowaniu rozpuszczalnika pozostawia błonę, która odpowiada wymaganiom, stawianym powłokom lakierowym. Jedyną przyczyną, która nie pozwalała długi czas na należyty rozwój lakiernictwa nitrocelulozowego, była okoliczność, że rozcieńczone nawet roztwory nitrocelulozy były stosunkowo gęste, a przygotowanie roztworów bardziej stężonych stawało się niemożliwe. Skutkiem tego błona pozostająca po odparowaniu rozpuszczalnika była zbyt cienka, by mogła spełniać swoje ochronne zadania lakieru. Z biegiem czasu wynaleziono i udoskonalono sposób wyrobu, specjalnie dla przemysłu lakierowego, nowych gatunków bawełn kolodionowych, których cechą charakterystyczną była ich bardzo niska lepkość, pozwalająca na sporządzenie nawet 30% roztworu przy nieznacznej jego gęstości. Operując takim stężonym roztworem niskolepkiej bawełny kolodionowej, możemy przez nałożenie jednej tylko warstwy lakieru otrzymać stosunkowo grubą błonę. Z chwilą udoskonalenia metod fabrykacji niskolepkich bawełn kolodionowych oraz zastosowania odpowiednich rozpuszczalników, rozpoczyna się kolosalny rozwój lakiernictwa nitrocelulozowego.

Lakiery nitrocelulozowe zdobyły sobie prawo obywatelstwa we wszystkich krajach. W Polsce produkcja lakierów nitrocelulozowych stale wzrasta.

W r. 1936 orientacyjnie można ją było ocenić na 360 ton, w ciągu dziesięciu miesięcy 1937 przekroczyła już 500 ton.

Ten wzrost produkcji lakierów jest wskaźnikiem, że odpowiadają one wymaganiom klienteli i zadowalają ją. Jednakże ciągle jeszcze zapotrzebowanie rynku krajowego na lakiery i emalie nitrocelulozowe jest minimalne w porównaniu z zagranicą. Przykładowo podamy tylko, że znacznie mniejsza od nas Czechosłowacja zużywa prawie 4 razy więcej lakierów nitrocelulozowych.

Jeśli porównamy lakiery nitrocelulozowe i olejne, to zauważymy, że pierwsze mają przewagę nad drugimi. Lakiery bowiem olejne mają cały szereg wad, pośród których w pierwszym rzędzie wymienić należy:

1. długotrwałość schnięcia,
2. małą odporność na działanie czynników atmosferycznych,
3. słabą odporność na działania mechaniczne,
4. skłonność do mięknięcia w podwyższonej temperaturze,
5. wrażliwość na działanie gorącej wody, alkoholu i wielu innych odczynników.

W przeciwieństwie do tego lakiery nitrocelulozowe posiadają cały szereg zalet:

1. Lakiery nitrocelulozowe schną bardzo szybko, przy czym szybkość ta może być dowolnie regulowana przez skład mieszaniny rozpuszczalników. Krótki przebieg schnięcia powoduje dużą oszczędność czasu. Schnięcie lakierów nitrocelulozowych polega wyłącznie na odparowaniu rozpuszczalnika, podczas gdy przy wysychaniu lakierów olejnych zachodzą wysoce skomplikowane procesy fizyczne i chemiczne, które trwają jeszcze długi czas po pozornym wyschnięciu lakieru i powstaniu błony, przyczyniając się w konsekwencji do osłabienia powłoki lakieru olejnego.

2. Konsystencja lakieru nitrocelulozowego może być według życzenia zmieniana i lakierowanie może być uskutecznione zależnie od potrzeby, albo przez pędzlowanie, albo też przez natryskiwanie lakierowanych przedmiotów. Ten ostatni sposób użycia lakierów jest wyjątkowo prosty i tani, gdyż aparaty natryskowe rozpylają lakier na mgłę, złożoną z najdrobniejszych kropelek umożliwiając lakierowanie bardzo dużej powierzchni w krótkim czasie i to w sposób bardzo równomierny. Nanoszenie lakieru olejnego pędzlem jest mniej ekonomiczne niż natryskiwanie lakierów nitrocelulozowych, przez co powiększa się wydajność tych ostatnich.

3. Lakiery nitrocelulozowe są bardzo odporne na działanie czynników atmosferycznych, dobrze wytrzymują duże skoki temperatur i nie ulegają niszczącemu działaniu deszczu i śniegu.

4. Błona nitrocelulozowa jest znacznie mocniejsza i twardsza niż olejna, wykazuje większą wytrzymałość na rozerwanie i gięcie, a jednocześnie odznacza się wybitną długotrwałością i bardzo małą ścieralnością.

5. Lakiery nitrocelulozowe nie miękną w podwyższonej temperaturze, ani nie nabierają właściwych lakierom olejnym cech kleistości.

6. Lakiery nitrocelulozowe doskonale znoszą działanie gorącej wody i alkoholu i są wysoce

odporne na działanie całego szeregu odczynników np. kwasów.

7. Przy użyciu lakierów nitrocelulozowych końcowy efekt estetyczny jest większy, przy czym trwa on znacznie dłużej, niż w wypadku lakierów olejnych.

8. Przedmioty pokryte lakierami nitrocelulozowymi są bardzo praktyczne oraz łatwe i tanie w utrzymaniu. Do gruntownego umycia wagonu, pomalowanego lakierem nitrocelulozowym, wystarczy woda i ściereczka zamszowa, przy czym umyta powierzchnia odzyskuje swój pierwotny piękny połysk. Natomiast mycie wagonów malowanych olejno jest znacznie droższe i kłopotliwsze, wymaga stosowania specjalnych preparatów chemicznych; wagon taki po umyciu nie ma wyraźnego połysku, oprócz tego na powierzchni jego pozostaje cieniutka warstewka tłustej substancji, która zewsząd z łatwością wchłania pył.

9. Ważną zaletą powierzchni lakierowanych nitrocelulozowymi lakierami jest ich zdolność do polerowania, wskutek czego zmatowiałej powierzchni można przywrócić połysk drogą prostego zabiegu, co przy użyciu lakieru olejnego jest niemożliwe.

Z kolei rzeczy należy również omówić ujemne strony lakierów nitrocelulozowych.

W pierwszym rzędzie trzeba podkreślić mniejszą niż lakierów olejnych adhezję (przyczepność). Wadę tę usuwa się przez dodatek żywic do lakierów nitrocelulozowych. Dodatek ten, wynoszący w stosunku do gotowego lakieru ok. 5% w zupełnie dostatecznym stopniu usuwa omawianą niedogodność. Dowodem tego może być przemysł samochodowy, który całkowicie przeszedł na lakiery nitrocelulozowe.

Wysuwany czasami zarzut, że powierzchnie pokryte lakierami nitrocelulozowymi są niebezpieczne przez swą łatwą zapalność, jest niesłuszny. Praktycznie biorąc zapalność ta jest taka sama jak w wypadku stosowania lakierów nie nitrocelulozowych.

Natomiast trzeba podkreślić, że praca z lakierami nitrocelulozowymi (specjalnie przy metodzie natryskowej), zarówno ze względu na toksyczne działanie ulatniających się par rozpuszczalników jak i ich łatwą zapalność, wymaga specjalnych środków ostrożności (dobra wentylacja, maski ochronne, zabezpieczenie przed iskrzeniem itp.).

Należy zaznaczyć, że cena lakieru olejnego jest niższa niż nitrocelulozowego. Przeciętnie 1 kg lakieru olejnego, używanego do malowania wagonów kosztuje 4·50 — 5·00 zł, nitrocelulozowego 7·00 — 8·00 zł.

Niewątpliwie w wypadku zwiększonego zbytu cena lakieru nitrocelulozowego będzie mogła być zniżona. Sama cena lakieru nie decyduje jeszcze o rentowności całego procesu lakierowania, co w dalszym ciągu niniejszego artykułu zostanie dokładnie uzasadnione.

Przyjrzyjmy się teraz bliżej sprawie malowania wagonów kolejowych, przy pomocy lakierów nitrocelulozowych ze strony kalkulacyjnej. Odrzucając materiały amerykańskie, jako zebrane w zasadniczo różniących się od europejskich warunkach, dla przykładu przytoczymy wyniki doświadczeń uzyskanych na niemieckich kolejach państwowych.

Wicedyrektor warsztatów kolejowych w Berlin-Schöneweide inż. Dönges wygłosił na posiedzeniu grupy fachowej VDI i VDCh odczyt [1]) źródłowo i wyczerpująco omawiający sprawę stosowania lakierów nitrocelulozowych do zewnętrznego lakierowania osobowych wagonów kolejowych.

Na początku stwierdza autor, że po złych wynikach trwałości, otrzymanych z lakierami olejnymi, wypróbowano lakiery nitrocelulozowe. Okazało się, że wagon taki, fachowo polakierowany, wytrzymuje pozostawanie w ruchu w ciągu 8—9 lat z tym, że po 3—4 latach daje mu się jedną świeżą warstwę lakieru.

Oczywiście, że taka długotrwałość powłoki lakierowej jest związana z racjonalną konserwacją wagonów.

W omawianym odczycie znajdujemy dwa zestawienia: kosztu lakierowania 1 m² powierzchni wagonu przy użyciu lakieru nitrocelulozowego oraz porównanie kosztów ręcznego lakierowania farbami olejnymi i natryskowego farbami nitrocelulozowymi.

Zestawienia te zawiera tabela 1.

Jak widać odnowienie metodą natryskową wagonu o powierzchni 67 m², przy użyciu emalii nitrocelulozowej trwa 6 dni i kosztuje 341.27 RM. Poziome linie oddzielają poszczególne dni pracy, która zostaje podzielona w następujący sposób:

Pierwszego dnia usuwa się starą farbę a wagon myje się gruntownie terpentyną, po czym daje mu się pierwszy podkład z białej olejnej farby gruntowej, zawierającej biel ołowianą. Ta ostatnia zwiększa przyczepność warstwy lakieru do podłoża.

Drugiego dnia z początku natryskuje się jedną warstwę szpachlówki olejnej. Inż. Dönges twierdzi, że długoletnie doświadczenia wykazały, iż szpachlówki nitrocelulozowe nie dają żadnych korzyści a są droższe. Zaznaczymy tu, że wbrew tej opinii przy lakierowaniu samochodów, niejednokrotnie z powodzeniem są stosowane zarówno szpachlówki jak i farby gruntowe nitrocelulozowe. Większość amerykańskich fabryk samochodowych, a w Polsce Państwowe Zakłady Inżynierii lakierują samochody, używając wyłącznie produktów nitrocelulozowych.

[1]) Das Problem der Spritzlackierung — Verkehrstechnische Woche — Heft 48/1934.

Tabela 1.

Koszt malowania zewnętrznego lakierami nitrocelulozowymi wagonu o 67 m² pow. przy zastosowaniu metody natryskowej.

Dzień	Rodzaj czynności	Koszt Robocizna RM	Materiały RM	Razem
1	Zmycie starego pomalowania i oczyszczenia	23,94	57,60	81,54
	Gruntowne czyszczenie namiastką terpentyny	1,18	0,75	1,93
	Jednorazowe gruntowanie farbą z bielą ołowianą	3,09	6,90	9,99
2	Jednorazowe natryskiwanie olejną szpachlówką	0,85	5,74	6,59
	Zasłonięcie okien . .	2,95	—	2,95
	Szpachlowanie i kitowanie	7,07	1,23	8,30
3	Jednokrotne szpachlowanie ręczne . . .	20,83	14,76	35,59
	Nałożenie warstwy lakieru gruntownego — kontrolnego	1,42	1,65	3,07
4	Szlifowanie szpachlówki	52,55	—	52,55
5	Jednorazowe natryskiwanie warstwy izolacyjnej Trzykrotne natryskiwanie emalii nitrocelulozowej	10,32	116,05	126,37
6	Wykończenie	5,62	1,63	7,25
	Wykonanie napisów .	4,58	0,56	5,14
	Ogółem . .	134,40	206,87	341,27
	na 1 m² . .	2,01	3,08	5,09

Następnie zakleja się szyby okien gazetami lub zasłania specjalnymi płytami z dykty, po czym zakitowuje się i zaszpachlowuje większe nierówności i wgłębienia.

Trzeciego dnia zostaje nałożona jedna (blachy błyszczące lub wyprostowane blachy czarne), lub dwie (nieprostowane blachy czarne) warstwy szpachlówki ręcznej, po czym następuje naniesienie kontrolnej chudej farby terpentynowej z nieznacznym dodatkiem terpentyny. Warstwa ta służy dla ułatwienia szlifowania i zostaje podczas tej operacji znowu usunięta.

Czwarty dzień wypełnia szlifowanie szpachlówki przy użyciu pumeksu, papieru szmerglowego i wody. Niezrozumiałym jest dlaczego autor w odpowiedniej rubryce tabeli 1 nie uwzględnił kosztów materiałów szlifowania.

Piątego dnia wagon trafia do właściwej kabiny lakierniczej, gdzie zostaje natryskiwany jedną warstwą farby izolującej odpowiedniego koloru i trzema warstwami emalii nitrocelulozowej. Farba izolująca ma za zadanie stworzenie łącznika między olejnym podłożem i nitrocelulozową emalią, która nałożona z pominięciem tej warstwy izolującej trzymałaby się źle. Oczywiście w wypadku stosowania gruntowania i szpachlowania nitrocelulozowego odpada konieczność stosowania warstwy izolującej.

Ostatniego, szóstego dnia zostaje pomalowane na czarno podwozie, narożniki itp. oraz wagon otrzymuje odpowiedni napis.

W tabeli 2 inż. Dönges podaje porównanie kosztów polakierowania wagonu przy zastosowaniu ręcznego malowania emalią olejną i natryskowego, przy użyciu emalii nitrocelulozowych.

Tabela 2.

Wyszczególnienie	olejne ręczne cały wagon RM	olejne ręczne m² RM	nitrocelulozowe natryskowe cały wagon RM	nitrocelulozowe natryskowe m² RM
1. Robocizna . .	73,80	—	10,32	—
2. Materiały . . .	56,71	—	116,05	—
3. Koszty ogólne .	3,82	—	6,74	—
Suma 1 do 3 .	134,33	2,—	133,11	2,—
4. 40% od poz. 1 .	29,52	—	4,13	—
5. 15% od poz. 2 .	8,36	—	17,41	—
Suma 1 do 5 .	172,21	2,60	154,65	2,30
6. Amortyzacja kapitału	32,94	—	4.64	—
Suma 1 do 6 .	205,15	3,10	159,11	2,40
6. Koszty specjalne	143,64	—	—	—
Suma 1 do 7 .	348,79	5,20	159,11	2,40

Według wyjaśnień inż. Dögnes'a podane zestawienie zrobione jest z uwzględnieniem wydajności jednej kabiny lakierniczej. Obliczono przy tym ile stoisk byłoby potrzebnych, gdyby taka sama ilość wagonów miała być przemalowana przy zastosowaniu ręcznego malowania.

Przy lakierowaniu ręcznym koszty robocizny są siedmiokrotnie droższe niż przy natryskowym, za to koszty materiałów wynoszą mniej niż połowę. Przy lakierowaniu natryskowym koszty ogólne są wyższe, gdyż nawet jeśli tylko jedna kabina musi być w danym momencie ogrzana i oświetlona, to zawsze należy uwzględnić zużycie energii na natryskiwanie, wentylację i przesuwanie wagonów. Sumy pierwszych trzech pozycji przy obydwóch

metodach mniej więcej równoważą się. Jeśli uwzględnić 40% od robocizny jako dodatek na koszty zarządzania i nadzoru oraz 15% od kosztów materiałów, jako koszty składowania, to powstaje różnica na korzyść lakierowania natryskowego w wysokości 0,30 RM na 1 m^2. Różnica ta zwiększa się do 0,70 RM na 1 m^2 przy doliczeniu kosztów amortyzacji, gdyż dla tej samej roboty w jednym wypadku musi być urządzona i utrzymana jedna kabina, zaś w drugim 14 stanowisk malarskich.

Koszty specjalne poz. 7 powstają wskutek dłuższego przetrzymywania danego wagonu poza ruchem; w czasie tym wagon nie tylko nie daje dochodu, ale jeszcze traci się na nim. Nawet jeśli nie uwzględniać pozycji 7, lakierowanie 1 m^2 natryskowe emaliami nitrocelulozowymi wypada o ok. 34% taniej niż przy ręcznym malowaniu olejnym.

Korzyści ogólno-gospodarcze płynące z rozszerzenia zbytu lakierów nitrocelulozowych i zastąpienia nimi olejnych i żywicowych polegają na tym, że zmniejszenie zużycia lakierów olejnych i żywicowych zmniejszy import olejów tłustych i żywic. Bowiem zarówno bawełna kolodionowa, jak i lakiery nitrocelulozowe mogą być w bardzo znacznym procencie (dochodzącym do ok. 95%) produkowane w kraju, z surowców krajowych. Nie można tego powiedzieć o lakierach olejnych i żywicowych, gdyż w skład ich wchodzą produkty, które muszą być importowane.

Niezależnie od tego wzmożenie zbytu bawełny kolodionowej pozwoli na lepsze i racjonalniejsze wykorzystanie warsztatów pracy, gdzie jest ona wytwarzana.

A wiemy, że bawełna kolodionowa w znacznej mierze produkowana jest na tej samej aparaturze, na której fabrykuje się bawełnę strzelniczą, ten podstawowy surowiec dla wyrobu prochów bezdymnych.

Z tego wynika, że popierając lakiery nitrocelulozowe pośrednio przyczyniamy się do wzmożenia obronności kraju.

Postaramy się teraz omówić przeszkody, jakie stoją na drodze do wprowadzenia lakierów nitrocelulozowych do lakierowania wagonów kolejowych.

Pierwszą przeszkodą jest brak odpowiednich urządzeń. Dziś nie ulega już najmniejszej wątpliwości, że racjonalnie przeprowadzone lakierowanie nitrocelulozowe może się odbywać jedynie przy pomocy instalacji natryskowych i że jest warunkiem koniecznym jego rentowności.

Takich urządzeń warsztaty kolejowe P. K. P. nie posiadają. Instalacja znajdująca się w nowych warsztatach w Golędzinowie należy do Międzynarodowego Towarzystwa Wagonów Sypialnych i jest przeznaczona do dokonywania napraw głównych jedynie wagonów restauracyjnych i sypialnych.

Lakiernie natryskowe nie są inwestycjami specjalnie drogimi, wykonanie ich pokrywałoby się z cytowaną uchwałą zjazdu, który uznał za wskazane „zaopatrzyć warsztaty kolejowe w urządzenia do natryskowego malowania", a po uwzględnieniu korzyści i oszczędności, jakie dają, zamortyzowałoby się w ciągu paru lat.

Przeciwnicy wprowadzenia emalii nitrocelulozowych wysuną niewątpliwie jeszcze szereg innych zarzutów i obiekcji jak np. brak odpowiednio wyszkolonego personelu, kłopot z dobraniem odpowiednich emalii, trudność wypracowania dla nich warunków odbiorczych itp. Nie ulega wątpliwości, że wszystkie te trudności mogą być przy niedużym stosunkowo wysiłku przezwyciężone.

Hamująco będzie również — jak zwykle w podobnych wypadkach — działać konserwatyzm majstrów i robotników, oraz brak gruntownej znajomości całokształtu sprawy wśród szerszego grona zainteresowanych, jednakże — zdaniem moim — czynniki miarodajne P. K. P. nie powinny zrażać się ewentualnymi trudnościami.

Nie wątpię, że w najbliższej przyszłości zostaną w Polsce przeprowadzone badania, które pozwolą doświadczalnie przekonać się o zaletach i wadach lakierów nitrocelulozowych.

Na zakończenie zauważymy jeszcze, że w wielu krajach o wysokim poziomie techniki — z Niemcami na czele — panuje uzasadnione przekonanie, że emalie i lakiery nitrocelulozowe nadają się do zewnętrznego malowania osobowych wagonów kolejowych, jak również wagonów bagażowych, pocztowych, wagonów-cystern, tendrów itp. obiektów taboru kolejowego. Fakt, że lakiery nitrocelulozowe nadają się do lakierowania wnętrz wagonów, w ogóle nie jest kwestionowany. To też lakiery nitrocelulozowe znajdują na zachodzie szerokie zastosowanie w kolejnictwie.

Kursujące w Polsce wagony sypialne i restauracyjne oraz wagony motorowe (tzw. „torpedy"), wyróżniają się swym estetycznym wyglądem.

Wagony te są malowane lakierami nitrocelulozowymi i mogą stanowić widomy dowód, że lakiery nitrocelulozowe nadają się do tego celu.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE

Sprawa nowych projektów dotyczących tytułu inżyniera nie przestaje niepokoić cały świat inżynierski. Wszystkie organizacje inżynierskie, obie politechniki, akademia górnicza, nadto wszyscy studenci, którzy kiedyś w przyszłości zdobędą tytuł inżyniera wypowiedziały się przeciw nowym projektom nowelizacji ustawy o tytule inżyniera. N. O. I. po porozumieniu się ze wszystkimi reprezentowanymi związkami inżynierskimi w Polsce, również zajęła zdecydowane stanowisko, opierając się na wypracowanym swego czasu przez siebie projekcie. *Red.*

* * *

Zakłady Solvay w Polsce zamierzają przystąpić do budowy elektrolizy soli. *P.*

* * *

Wobec ogromnego wzmożenia się konsumcji cementu w Polsce Zakłady Solvay zamierzają kompletnie przebudować i unowocześnić cementownię w Krakowie (dawniej Liban). *P.*

* * *

Firma „Śląskie Kopalnie i Cynkownie" puszcza w ruch elektrolizę cynku w Brzozowicach. Będzie to trzeci zakład, otrzymujący cynk drogą elektrolityczną. *P.*

* * *

„Zjednoczone Zakłady Materiałów Wybuchowych i Azotu" uruchomiły we wrześniu nową utwardzalnię olejów w Wyrach. Jest to czwarta utwardzalnia w Polsce obok pracujących dotąd: „Kołłontay" w Katowicach, „Unida" w Gdańsku i „Union" w Gdyni. *P.*

* * *

Sprawa brykietowania rud żelaznych i pyłu, zawsze aktualna przybiera dzisiaj może bardziej na ostrości. W wielu firmach przeprowadza się rozmaite próby nad znalezieniem najtańszych metod brykietowania i aglomeracji, względnie spiekania. *Red.*

* * *

Union Chimique Belge buduje w Polsce fabrykę kwasu azotowego. Do spółki należą Zjednoczone Fabryki Związków Azotowych. *Red.*

* * *

Projektowane zjazdy chemików w r. 1938.

X. Kongres chemii czystej i stosowanej odbędzie się w r. 1938 w Rzymie w dniach od 16 do 21 maja. Zgłoszenia na zjazd w Polsce przyjmuje prof. dr L. Marchlewski w Krakowie — sprawami organizacyjnymi szczegółowymi zajmuje się Polskie Towarzystwo Chemiczne w Warszawie. Termin zgłaszania odczytów upływa w dniu 30 listopada br.

Ogólny zjazd polskich chemików, organizowany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne odbędzie się w r. 1938 prawdopodobnie w Wilnie z końcem czerwca. Szczegółowe informacje okazują się bieżąco w organach P. T. Ch. Zgłoszenia odczytów itp. do 1 lutego 1938 r. *Red.*

* * *

Firma Platinschmelze G. Siebert Hanau a/Main odwołała swoje przedstawicielstwo udzielone firmie Dom Handlowo-Komisowy „Miśnia", Lwów, Akademicka 23.

Poczuwamy się do obowiązku zawiadomić o tym P. T. Czytelników, ponieważ niejednokrotnie zamieszczaliśmy reklamy powyższej firmy. *Red.*

* * *

Kto był dotychczas największym historykiem techniki polskiej?

Jednym z ważniejszych momentów w tegorocznej akcji odczytowej, zorganizowanej przez Muzeum Techniki i Przemysłu, było zwrócenie uwagi społeczeństwa na osobę znakomitego badacza nauki i techniki w Polsce, Dr h. c. Inż. Feliksa Kucharzewskiego, zmarłego w roku 1935.

W dniu 22 października w sali Tow. Naukowego Warszawskiego na zaproszenie Muzeum Prof. Dr S. Dickstein, znakomity matematyk polski, najbliższy przyjaciel Zmarłego, zaznajomił słuchaczy w sposób niezmiernie żywy i przekonywujący z Jego wielkim dorobkiem, mało znanym szerszemu ogółowi, a stanowiącym prawdziwą rewelację, zasługującą na jaknajwiększe rozpowszechnienie wśród całego społeczeństwa.

F. Kucharzewski wydobył swego czasu na światło dzienne szereg „białych kruków" polskiego piśmiennictwa naukowego i technicznego od samego zarania tegoż, bo aż od XVI w. Okazało się przy tym, że w tej dziedzinie dzieła polskie stały na poziomie współczesnej nauki w krajach przodujących — wnosząc istotny dorobek do skarbnicy postępu ludzkości.

Dzieje astronomii polskiej oraz bibliografia współczesnej literatury naukowej i technicznej, spisane ręką Kucharzewskiego są też swego rodzaju „nie zastąpionym pomnikiem wiedzy polskiej".

Muzeum Techniki i Przemysłu, służąc swej szczytnej idei, obejmującej również pielęgnowanie tradycji techniki polskiej, postarało się zaktualizować osobę autora i jego dzieła, tak ważne dla historii naszej nauki.

* * *

Stan zatrudnienia wśród inżynierów chemików.

Jesień jest zwykle okresem, kiedy specjalnie aktualne staje się zagadnienie bezrobocia nie tylko wśród pracowników fizycznych ale i umysłowych. W tym samym czasie, zróbmy to niewesołe dla inżynierów chemików obliczenie. Mimo poprawy gospodarczej i powstawania nowych fabryk chemicznych jest do 40 bezrobotnych wśród zrzeszonych inżynierów chemików. Jest to stan tym gorszy, że wśród innych zawodów technicznych: inżynierów mechaników, elektryków, hutników i techników z średnim wykształceniem różnych specjalności — bezrobocia nie ma zupełnie. Świadczy to o tym, że w zawodzie inżyniera chemika bezrobocie ma charakter nie przejściowy, a „strukturalny" tj. Politechniki więcej wypuszczają inżynierów chemików niż zawód ich wchłania.

Podkreślić należy, że rok temu nasilenie bezrobocia wydawało się mniejsze. Dziś fakt ten jest zrozumiały: szereg fabryk chemicznych, które w roku bieżącym budują filie w Centralnym Okręgu Przemysłowym, angażowało młodych inżynierów chemików, przygotowując sobie w fabryce macierzystej kadrę, która z czasem rozdzieli się na dwa zakłady. Dziś o podobnych zjawiskach nie słychać, a normalny przybytek absolwentów lokuje się pojedyńczo w przemyśle i dziedzinach pokrewnych. Bezrobocie jest bez porównania silniejsze w środowisku wychowanków Politechniki Lwowskiej niż Warszawskiej, co jest całkowicie zrozumiałe z uwagi na słabe uprzemysło-

wienie Małopolski Wschodniej i centralizację zarządów przeważnej części firm chemicznych w Warszawie. Z faktu bezrobocia wśród inżynierów chemików wogóle, a wśród wychowanków Politechniki Lwowskiej w szczególności muszą sobie zdawać sprawę organy Związku Inżynierów Chemików, jak również te czynniki państwowe, które mają wpływ na zatrudnienie inżynierów chemików i wyciągnąć z tego odpowiednie konsekwencje. *Mil.*

* * *

Kauczuk syntetyczny w Czechosłowacji. Pod powyższym tytułem ukazała się w Nr 9 „Przemysłu Chemicznego" . notatka informująca o tym, że już w 1938 r. rozpocznie się produkcja syntetycznego kauczuku w Czechosłowacji. Notatka ta jest wynikiem wzmianek, jakie pojawiły się na ten temat w ciągu rb. w prasie codziennej i w niektórych pismach o charakterze techniczno-gospodarczym. W uzupełnieniu tej notatki można podać, że na V Kongresie Przemysłów Rolnych w Scheveningen w lipcu rb. zagadnienie sztucznego kauczuku w Czechosłowacji znalazło swój wyraz w referacie dra Nebowidskiego, szefa Instytutu Badawczego Ministerstwa Rolnictwa w Pradze. Referat ten nie został wprawdzie z braku czasu wygłoszony, jednak było udostępnione jego przejrzenie zainteresowanym uczestnikom Kongresu. Na podstawie referatu i innych informacji można wyrobić sobie o zagadnieniu kauczuku syntetycznego u naszych sąsiadów południowych następujący obraz: ścisłe kontakty CSR ze Związkiem Sowieckim umożliwiły wykorzystanie sowieckich metod. Delegaci czechosłowaccy mieli możność zapoznania się z fabrykami sowieckimi jak również otrzymali tak dokładne informacje, że w rb. uruchomiono produkcję kauczuku syntetycznego ze spirytusu metodą sowiecką na skalę półtechniczną. Odpowiednie urządzenie zainstalowane w Pradze może produkować 50 kg kauczuku dziennie. Co do projektów produkcji na skalę fabryczną, to informacje zebrane świadczą o tym, że projekty te nie wyszły poza całkiem ogólnikowe projekty instytucji naukowych, mało liczących się z jakimikolwiek względami gospodarczymi. Trudno przypuścić, aby poważnie myślano za jednym zamachem zastąpić całkowity import kauczuku do Czechosłowacji produktem sztucznym. Podobna teza jest możliwa w kraju wszelakich możliwości tj. w ZSRR, ale nie ma uzasadnienia praktycznego. Poza tym przytaczane na wspomnianym Kongresie koszty budowy fabryki na roczną produkcję 10.000 ton, jak również kalkulacja kosztów produkcji były tak fantastycznie niskie, że świadczyły o zupełnie powierzchownym opracowaniu tego tematu. Jednym słowem notatki o organizowaniu produkcji sztucznego kauczuku w CSR już w najbliższym czasie, zdają się być przedwczesne. Świadczą one jednak w każdym razie o poważnym zajęciu się tym aktualnym tematem u jeszcze jednych naszych sąsiadów.

Zaznaczyć należy, że we wspomnianej notatce „Przemysłu Chemicznego" wkradł się błąd rachunkowy. Na wyprodukowanie 10.000 ton kauczuku sztucznego trzebaby oczywiście nie 450.000 ton, a 45.000 ton spirytusu, co odpowiada stosunkowi około 6 litrów spirytusu na 1 kg kauczuku sztucznego. *Mil.*

* * *

Centralny Okręg Przemysłowy. Odbyta w październiku rb. wycieczka przedstawicieli Izb i Rządu do Centralnego Okręgu Przemysłowego wywołała — dzięki uczestnictwu licznych dziennikarzy — żywe echo w prasie codziennej. Z jej łamów szerokie rzesze czytelników mogły się przekonać — a sprawozdania były jednakowo przychylne, a nawet entuzjastyczne bez względu na poglądy polityczne pism — że powstający z inicjatywy wicepremiera E. Kwiatkowskiego Okręg Centralny jest bijącym w oczy świadectwem możliwości twórczych, drzemiących w Polsce, w szczególności wśród polskich inżynierów. Zarówno tempo i rozmach jak rozplanowanie i przeprowadzenie wszelkich prac w C. O. P., świadczą jak najkorzystniej o tych możliwościach twórczych. Widzi się tam przy pracy ludzi stosunkowo młodych, przeważnie wychowanków Politechnik w Polsce Niepodległej i to może jest jedną z przyczyn, czemu wszystko idzie tam tak sprawnie.

Z pośród zakładów przemysłu chemicznego względnie pokrewnych, wycieczka zetknęła się z nową fabryką celulozy w Niedomicach i z zaczątkami fabryk: opon samochodowych i kauczuku syntetycznego w Dębicy. Lista ta nie wyczerpuje oczywiście wszystkich fabryk chemicznych, jakie w Okręgu Centralnym powstają lub których założenie zostało postanowione.

Wyczyny techniki polskiej w Okręgu Centralnym dominują nad wszelkimi innymi wrażeniami z tamtąd i sprawozdawcy naogół pomijali milczeniem zagadnienie, które jednak nasuwa się każdemu, kto interesuje się zagadnieniem uprzemysłowienia na dalszą metę. Jest to kwestia środków finansowych. Okręg Centralny jest świadectwem, że posiadane środki potrafimy technicznie zużyć jak najracjonalniej. Ale skąd brać te środki, aby zaspokoić morze naszych potrzeb, względnie jak się bez nich obyć, a jednak tworzyć nowe wartości? Inżynier może stanąć bezsilny wobec tej w naszych warunkach aż nadto częstej zapory: braku środków finansowych. Wiadomo, że wszelki wysiłek przemysłowy poza techniczną stroną musi posiadać oblicze gospodarcze. Z inżynierem, a właściwie przed inżynierem musi iść ekonomista czy praktyczny działacz gospodarczy i prace inżyniera przygotowywać. Czy i z nich można wykrzesać tyle twórczej energii, co z polskich inżynierów? To jest — jak mówi Kipling — osobna historia. *Mil.*

PRZEGLĄD LITERATURY

SYTNIKI DLA OTRZYMYWANIA SIARCZANU AMONOWEGO. *VDI Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure. Beiheft Verfahrenstechnik. Folge 1937, Nr 4.*

Sprawa otrzymywania dobrego siarczanu amonowego w koksowniach jest niezmiernie aktualna. 36.68% siarczanu amonowego produkcji światowej otrzymuje się przy suchej destylacji węgli. Siarczan

amonowy powinien zawierać azotu 20.7 do 20.9%, wolnego kwasu 0.03 — 0.15%, kolor jego winien być biały do popielatego, względnie jasno brunatnego, wielkość kryształów 25% powyżej dwa mm, 40% powyżej 0.49 mm, 60—95% powyżej 0.2 mm, a skupień grubszych powyżej 4 mm nie powinien zawierać. Autor Dr Inż. A. Thau przedstawia historycznie budowę sytników. Wspomina o otwartych sytnikach dawnego typu angielskiego, dalej przedstawia z załączeniem rysunków sytniki Wiltona, Flaschego, Collina, Coppé Comp., Bamaga, Zimmermanna i Jansena oraz Koppersa, Hinselmanna, Collina z mieszadłem, Otona. W historycznym tym ujęciu widać pewne idee przewodnie w rozwiązywaniu sytników, w którychby mieszanie było jak najlepsze, a cała objętość pracowała należycie. Sytniki te są pomyślane tak dla bezpośredniej metody otrzymywania amoniaku z gazu koksowniczego lub też pośredniej metody, względnie dla tzw. półpośredniej. Jak wiadomo przy metodach pośrednich absorbuje się amoniak z gazu w wodzie, otrzymuje bardzo rozcieńczone roztwory wodne, które następnie się wygotowuje. Przy metodach bezpośrednich oczyszczone gazy puszcza się wprost do sytnika, który jest zwykle dodatkowo ogrzewany, ponieważ sama egzotermiczność neutralizacji nie wystarcza do odparowania wody.

Zwykle w sytniku po pewnym czasie nie chcą się tworzyć kryształy dostatecznej wielkości. Autor powołuje się tylko na prace Klempta, który stwierdził, że przyczyną są związki żelaza, nagromadzające się w kąpieli kwaśnej, które należy wytrącać przy pomocy siarkowodoru.

O innych pracach z tej dziedziny autor nie wspomina.

Charakterystyczny dla stosunków niemieckich jest ustęp, dotyczący materiałów na budowę sytników. Zamiast dawniej wyłącznie używanego ołowiu wprowadzono obmurowania z kwasotrwałych płyt ceramicznych, oparte najpierw na podłożu ołowianym, a później na podłożu z bituminu. Płyty te są łączone cementem kwasotrwałym opartym na szkle wodnym. Wreszcie doprowadzenia rurowe mogą być zrobione z metalu corrix, który jest aliażem miedzi, aluminium i żelaza.

CZUŁE KATALITYCZNE OZNACZENIE ŚLADÓW RENU. *N. S. Poluektow. Journ. Prim. Chimii r. 1936 nr 9, str. 2312-14. (Zreferowano z Chem. Abstracts 1937, nr 13).*

Miesza się kroplę badanego roztworu na płytce porcelanowej z kroplą roztworu $SnCl_2$ (10 g w 20 ccm HCl). W razie obecności Re, dodatek Na_2TeO_4 daje osad czarny lub zabarwienie. Gdy stężenie Re w roztworze jest niskie, zabarwienie pojawia się dopiero po chwili. Metoda pozwala na wykrycie 0,025 miligrama Re w 0,05 ccm. V, W, As i Mo przeszkadzają reakcji, obniżając czułość metody. *Lig.*

WZÓR PARAMOLIBDENIANU AMONOWEGO. *J. H. Sturdivant. J. Americ. Chem. Soc. 59, 630 — 1, 1937.*

Oznaczono stałe sieci przestrzennej, grupy przestrzenne i gęstość kryształów paramolibdenianu amonu w 24° C. Wagę jednostki strukturalnej (zawierającej 4 mole), określono na 4958±20. Wnioskować stąd można, iż związek jest heptamolibdenianem o wzorze $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} . H_2O$. *Lig.*

FRITZ HANSGIRG. *Pat. Bryt. 462. 191 — 4 marzec 1937.*

Wodę wzbogaconą w zawartość wody ciężkiej utrzymuje się, prowadząc reakcję, w której powstaje wodór przez redukcję H_2O, w taki sposób, jeśli to pożądane z katalitycznym przyspieszeniem, aby równowaga zachodziła w możliwie najniższej temperaturze. Woda wzbogaca się wówczas w tlenek deuterium i wodorotlenek deuterium pozostające i przy końcu reakcji ciągle zawracane w obieg. Najchętniej prowadzi się technologiczny proces produkcji wodoru przez redukcję pary wodnej, działaniem CO lub gazów, zawierających CO. Wodę raz wzbogaconą można nadal wzbogacać przez powtórzenie procesu w sposób wyżej podany, jednakże w temperaturze niższej od temperatury pierwszego procesu. *Lig.*

TANTAL JAKO METAL OCHRONNY PRZECIW OSTREJ KOROZJI. *Harold W. Paine. Chemical and Metall. Engineering (1936), nr z września.*

Do niedawna jeszcze nie można było znaleźć odpowiedniego metalu czy stopu, który by był odporny na działanie chloru, wytwarzającego się przy fabrykacji np. pyroksyliny (temp. 100°). Dopiero pokrycie części metalowych warstwą tantalu 0,3 mm grubości zaradziło temu. *Lig.*

OŁÓW ODPORNY NA KOROZJĘ. *Nitrocellulose 1937, nr 7 str. 122.*

Okazało się, że ołów można uodpornić na korozję przez mechaniczne związanie go z innymi metalami (srebrem, miedzią, niklem, antymonem itd.), drogą walcowania tych metali w powierzchnię blachy ołowianej, drogą elektrolizy lub młotowania. Na powierzchni powstaje ogniwo lokalne, w którym obcy metal działa jako katoda, ułatwiając tworzenie się warstewek pasywnych. Przez stopienie ołowiu ze wspomnianymi metalami nie da się osiągnąć podobnych efektów. I tak ołów z walcowanymi wiórkami srebrnymi jest odporny na wysoko stężony gorący kwas siarkowy, gdy stop ołowiu ze srebrem własności tej nie posiada.

Wyrób opisanego niekorodującego ołowiu chroni patent niemiecki 543.627.

Ołów odporny na gorący stęż. kwas siarkowy można uzyskać również przez stopienie go z małymi ilościami telluru (0,05%) lub stopu srebra i kadmu ($AgCd_4$) w ilości 0,1%. Ołów taki ma znacznie lepsze własności mechaniczne, aniżeli ołów zwyczajny, a własności te dadzą się jeszcze ulepszyć przez obróbkę cieplną. *Lig.*

Wydawnictwa nadesłane do Redakcji

OLEINA I JEJ ZASTOSOWANIE W PRZEMYŚLE WŁÓKIENNICZYM. *Inż.-chem. Marek Piekarski. Nakładem T-wa Zakładów Chemicznych „Strem" Sp. Akc. w Warszawie. 1937.*

Praca ta wypełnia lukę w popularno-naukowej biblioteczce podręcznej towaroznawstwa włókienniczego.

Cel powyższej pracy jest dwojaki: z jednej strony zaznajamia kupującego z podstawowymi własnościa-

mi zakupowanego towaru, z drugiej zwraca uwagę, do jakich celów nadają się poszczególne gatunki.

Broszura składa się z trzech części: w pierwszej czytelnik znajduje ogólne wiadomości o oleinie, jej pochodzeniu i fabrykacji, o metodach badania oleiny oraz orientowania się w jej odmianach. Druga część traktuje o zastosowaniu oleiny w poszczególnych fazach produkcji, ułatwiając w ten sposób dobór odpowiedniego gatunku dla danego etapu. Część trzecia zawiera tabele, umożliwiające łatwą orientację dozowania amoniaku, węglanów i ługów przy zamydlaniu oleiny.

Układ broszury jasny i przejrzysty, strona zewnętrzna bardzo staranna. *T. L.*

PRZEGLĄD PATENTÓW POLSKICH

Wrzesień 1937.

P. P. 25374 *Gumowo-papierowa PŁYTA do wykładania podłóg.*
„ 25344 *Sposób przygotowywania ŁUGÓW MERCERYZACYJNYCH.*
„ 25379 *Sposób nadawania materiałom włóknistym WŁAŚCIWOŚCI odpychania wody.*
„ 25322 *Sposób FARBOWANIA bawełny i innych materiałów celulozowych.*
„ 25362 *Sposób wytwarzania trwałych ODCIENI na włóknie.*
„ 25360 *Sposób DRUKOWANIA za pomocą barwników azowych wytwarzanych na włóknie.*
„ 25373 *Urządzenie do OBRÓBKI CIEPLNEJ stałych lub ciastowatych materiałów węglistych, a zwłaszcza do destylacji tych materiałów w temperaturze niskiej.*
„ 25333 *Sposób wytwarzania PALIWA BEZDYMNEGO, zwłaszcza z węgla spiekającego się oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu.*
„ 25417 *Sposób WYDZIELANIA etylenu i propylenu z mieszaniny węglowodorów gazowych.*
„ 25326 *Urządzenie do OSADZANIA lub ROZDZIELANIA rozmaitych substancji z gazów, par lub cieczy w postaci mgły.*
„ 25313 *Sposób wytwarzania KATALIZATORA trawionego.*
„ 25327 *Sposób wytwarzania WODY UTLENIONEJ.*
„ 25431 *Elektrolityczny sposób ciągły wytwarzania NADBORANU SODOWEGO.*
„ 25432 *Sposób ZAPOBIEGANIA REDUKCJI katodowej nadboranu podczas elektrolitycznego wytwarzania go.*
„ 25311 *Sposób UWODORNIANIA z rozszczepieniem węglowodorów o wysokim punkcie wrzenia.*
„ 25434 *Sposób otrzymywania cennych WĘGLOWODORÓW przez traktowanie gazami uwodorniającymi materiałów zawierających węgiel.*
„ 25419 *Sposób ciągłego NITROWANIA węglowodorów aromatycznych i urządzenie służące do tego celu.*
„ 25361 *Sposób wytwarzania ŚRODKÓW dysporgujących, emulgujących, zwilżających, czyszczących i myjących.*
„ 25367 *Sposób wytwarzania ŚRODKÓW do zwilżania, prania, czyszczenia, emulgowania i podobnych celów.*
P. P. 25370 *Sposób wytwarzania podstawowych AMIDÓW kwasów pirydyno-α-dwukarbonowych.*
„ 25369 *Sposób ROZDZIAŁU wywaru na część ciekłą i część stałą, nadającą się do celów nawozowych.*
„ 25442 *CHŁODZIARKA absorbcyjna, działająca okresowo.*
„ 25386 *Powierzchniowa WYMIENNICA ciepła.*
„ 25446 *Sposób wyrobu ELEKTROD dodatnich do braunsztynowych ogniw galwanicznych, maszyna do wyrobu ogniw galwanicznych tym sposobem oraz sposób osadzania ich w kubkach cynkowych.*
„ 25365 *Sposób wytwarzania FARB pigmentowych zapobiegających rdzewieniu.*
„ 25334 *PALENISKO na paliwo płynne.*
„ 25410 *PALNIK bezpłomienny.*
„ 25393 *REKUPERATOR.*
„ 25445 *PALNIK gazowy do opalania pieców i kotłów parowych.*
„ 25430 *CZADNICA.*
„ 25350 *CZADNICA o spalaniu odwróconym.*
„ 25359 *Sposób wytwarzania oligodynamicznego CHLORKU SREBRA do celów dezynfekcyjnych.*

O D R E D A K C J I

Artykułem inż. Bojanowskiego wyczerpujemy na razie omawianie problemu siarki w Polsce. Artykuł pierwszy dr inż. Andrzeja Bolewskiego pt. „Siarka rodzima w Polsce" (str. 21—25) omawiał problem eksploatacji siarki rodzimej. Artykuł 2-gi inż. Wojciecha Olpińskiego pt. „Przeróbka langbeinitu na siarczan potasu, tlenek magnezu i siarkę" (str. 225—227) omawiał możliwości przemysłowe otrzymywania siarki z siarczanów, wreszcie ostatni artykuł inż. Sz. Bojanowskiego pt. „Siarka z gazów koksowniczych" omawia tę sprawę znowu z innego punktu widzenia (patrz także Przegląd Ch. I, str. 245).

W łączności z zakończeniem tego cyklu artykułów zasadniczych inspirowanych przez redakcję, otwieramy dyskusję na łamach naszego czasopisma i prosimy o nadsyłanie swoich uwag dotyczących tego tematu.

* * *

Ze względu na święta Bożego Narodzenia terminarze wydawnictwa numeru 12. ulegają przesunięciu. I tak: zamknięcie przyjmowania prac nastąpi dnia 5. XII., zamknięcie korekt 10. XII., reklam 18. XII., ekspedycja numeru 22. XII.

K O M U N I K A T Y

Z Zarządu Głównego

W związku z wykańczaniem memoriału w sprawie Ustawy Patentowej prosimy Kolegów o nadsyłanie swych uwag do Zarządu Głównego. Ostateczny termin upływa dnia 5 grudnia br. Projekt memoriału jest do przejrzenia w Zarządzie Głównym Związku.

Z Okręgu Warszawskiego

Z cyklu odczytów zorganizowanych przez Sekcję Odczytową Okręgu Warszawskiego odbyły się następujące:

kol. J. Milewski — Pierwszy Polski Kongres Inżynierów we Lwowie.
kol. A. Zmaczyński — O sztucznej promieniotwórczości.
kol. S. Wojtowicz — Chemia i technologia tytoniu.
kol. Z. Budrewicz — Aluminium i jego produkcja.
kol. K. Muszkat — O rafinacji benzoli.

Poza tym odbędą się:

7. XII. kol. J. Pomorski — Cementy specjalne do budowy wielkich masywów betonowych.
14. XII. kol. J. Sienieński — Georges Claude II cz.

Dn. 10. XII. 1937 r. o godz. 18-tej odbędzie się w lokalu Związku Inżynierów Chemików R. P., Warszawa, Krucza 14, Zebranie Organizacyjne Sekcji Kształcenia Chemików i Organizacji Prac Badawczo-Technicznych.

Na zebraniu będą poruszane sprawy: kształcenia chemików w Politechnikach, szkołach zawodowych oraz organizowania instytutów badawczo-technicznych.

W październiku odbyły się dwa zebrania towarzyskie przy licznym udziale członków i gości.

Na listę członków wpisano następujących Kolegów:
Kruszyńska Kazimiera inż., Warszawa, Siedzibna 11
Kotowski Jan inż., Warszawa, Koszykowa 69 m. 7.

Z Okręgu Śląskiego

Przypominamy, że dnia 12 grudnia br. odbędzie się w Katowicach zebranie dyskusyjne Sekcji Przemysłu Nieorganicznego Z. I. Ch. w sprawach krajowych surowców fosforowych.

Z Okręgu Poznańsko-Pomorskiego

Na listę członków wpisano następujących Kolegów:
Cześnicki Michał inż., Kier. Lab. Urzędu Celnego, Bydgoszcz, Petersona 10 m. 4.
Kaczmarek Leon inż., właść. W-ni artyk. z żywicy, Bydgoszcz, Długa 19.
Kosiorek Władysław inż., Kier. F-ki konserw B. E. S., Bydgoszcz, Moniuszki 5.
Markocki Władysław inż., Laboratorium F-ki „Alfa", Bydgoszcz, Fabryka „Alfa".
Obarski Stefan dr., Kier. ruchu F-ki „Alfa", Bydgoszcz, Św. Trójcy 28 m. 3.
Orłowski Teofil dr., Dyrektor techn. F-ki „Alfa", Bydgoszcz, Król. Jadwigi 6 m. 1.

* * *

W lokalu Stowarzyszenia Techników w Bydgoszczy odbyło się staraniem Zarządu Okręgu w dn. 5. listopada 1937 r. zebranie inżynierów chemików, zamieszkałych w Bydgoszczy w obecności delegata Zarządu Okręgu kol. inż. W. Chylińskiego. Na zebraniu tym zostało zorganizowane Koło w Bydgoszczy. Informacje w spr. Koła udziela kol. inż. Jan Wyżnikiewicz — Bydgoszcz, Ossolińskich 11.

Z Okręgu Radomsko-Kieleckiego

Sprawozdanie z Zebrania Naukowo-Towarzyskiego. W dniu 16 października br. w sali Kasyna Urzędników P. W. P. w Pionkach odbyło się Zebranie Naukowo-Towarzyskie Okręgu.

Zebranie otworzył w zastępstwie nieobecnego prezesa kol. K. Brudzewski, witając w imieniu Zarządu dyrekcję P. W. P. oraz wszystkich kolegów i gości, przybyłych na zebranie i prosząc kol. dr inż. Jana Prota, dyrektora naczelnego P. W. P., o objęcie przewodnictwa zebrania.

Kol. dyr. Jan Prot powitał zebranych imieniem P. W. P.

Następnie kol. inż. Jan Schmid wygłosił odczyt pt. „O możliwości stosowania lakierów nitrocelulozowych do malowania wagonów kolejowych", w którym przedstawił zebranym korzyści, jakieby mogły wypłynąć przy porzuceniu stosowanych u nas do malowania wagonów kolejowych farb olejnych i przejścia na nowoczesne, natryskowe malowanie lakierami nitrocelulozowemi.

Po krótkiej dyskusji zabrał głos kol. inż. K. Brudzewski, który wygłosił odczyt pt. „Analiza rozpuszczalników nitrocelulozy". W odczycie swym kol. Brudzewski omówił analizę samego pojęcia rozpuszczalnika Langmuira-Hildenbrandta oraz podał warunki, jakim powinien odpowiadać dobry rozpuszczalnik, by uniknąć niespodzianek, narażających producenta lakierów nitrocelulozowych na poważne straty.

Po odczytach odbyła się skromna herbatka koleżeńska, a wieczorem w salach kasyna Urzędników P. W. P. odbył się w miłym nastroju Dancing-Bridge.

Z Okręgu Lwowskiego

Dnia 29 października br. odbyło się posiedzenie Zarządu, na którym przyjęto następujących kolegów na członków nadzwyczajnych:
Glaser Roman inż., Borysław, Wojciechowskiego 75.
Lipecka Mieczysława inż., Lwów, Grottgera 3.
Richter Stefan inż., Lwów, Zadwórzańska 57.

Liczba członków Okręgu wynosi obecnie 153 osób.

W związku z projektem ustawy w przedmiocie nadawania tytułu inżyniera, zapowiedziane jest na środę 24 bm. Zebranie informacyjno-dyskusyjne, z przebiegu którego krótkie sprawozdanie podamy w następnym numerze.

Wydawca: Związek Inżynierów Chemików R. P. Redaktor odp.: Prof. Dr Tadeusz Kuczyński.
Redakcja i Administracja: Lwów, Politechnika. Telefon 204 51.

Odbito w Drukarni Urzędniczej we Lwowie, ul. Zielona 7. Telefon 291-07.